



УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ

Катедра за минерална технологија

Штип

м-р Афродита Зенделска

МОЖНОСТИ ЗА ПРИМЕНА НА ПРИРОДНИ СУРОВИНИ ПРИ
ПРОЧИСТУВАЊЕ НА РУДНИЧКИ ВОДИ ЗАГАДЕНИ СО ТЕШКИ
МЕТАЛИ

– ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА –

Штип, мај 2015

Комисија за оценка и одбрана:

Интерен ментор: Д-р Мирјана Голомеова, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Екстерен ментор: Д-р Крсто Блажев, вонреден професор
Технолошко-технички факултет
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: Д-р Борис Крстев, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: Д-р Благој Голомеов, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: Д-р Ацо Јаневски, доцент
Технолошко-технички факултет
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Членови на комисија за оценка и одбрана:

Претседател: Д-р Борис Крстев, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: Д-р Мирјана Голомеова, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: Д-р Крсто Блажев, вонреден професор
Технолошко-технички факултет
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: Д-р Благој Голомеов, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: Д-р Ацо Јаневски, доцент
Технолошко-технички факултет
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Научно поле: Техничко - технолошки науки (2)

Научна област: Преработка на минерални сировини (21908)

Датум на одбрана: _____

Датум на промоција: _____

Рецензирани и објавени трудови произлезени од истражувањето:

1. Zendelska, Afrodita and Golomeova, Mirjana and Blažev, Krsto and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj and Krstev, Aleksandar (2014) Equilibrium Studies of Zinc Ions Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Natural Zeolite. Journal of Materials Science and Engineering A, 4 (7). pp. 202-208. ISSN 2161-6213
2. Zendelska, Afrodita and Golomeova, Mirjana (2014) Effect of competing cations (Cu, Zn, Mn, Pb) adsorbed by natural zeolite. International Journal of Science, Engineering and Technology, 2 (5). pp. 483-492. ISSN 2348-4098
3. Zendelska, Afrodita and Golomeova, Mirjana and Blažev, Krsto and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj and Krstev, Aleksandar (2014) Kinetic studies of zinc ions removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite. International Journal of Science, Environment and Technology, 3 (4). pp. 1303-1318. ISSN 2278-3687
4. Golomeova, Mirjana and Zendelska, Afrodita and Blažev, Krsto and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj (2014) Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution using Clinoptilolite and Stilbite. International Journal of Engineering Research & Technology, 3 (11). pp. 1029-1035. ISSN 2278-0181
5. Zendelska, Afrodita and Golomeova, Mirjana and Blažev, Krsto and Boev, Blazo and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj and Krstev, Aleksandar (2015) Kinetic studies of manganese removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 34 (1). ISSN 1857-5552 (online) 1857-5625 (Imapct factor 0.533)
6. Zendelska, Afrodita and Golomeova, Mirjana and Blažev, Krsto and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj and Krstev, Aleksandar and Jakupi, Shaban (2014) Equilibrium studies of manganese removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite. In: VI International Metallurgical Congress, 29 May-01 June 2014, Ohrid, Macedonia
7. Golomeova, Mirjana and Zendelska, Afrodita and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj and Blažev, Krsto and Krstev, Aleksandar (2014) Adsorption of lead ions from aqueous solutions using clinoptilolite. In: 14th International Mineral Processing Symposium, 15-18 Oct 2014, Kusadasi, Turkey
8. Golomeova, Mirjana and Zendelska, Afrodita and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj and Blažev, Krsto (2014) Removal of lead and zinc ions from aqueous solutions using clinoptilolite. In: VII Стручно советување со меѓународно учество Подекс-Повекс '14, 14-15 Nov 2014, Radovis, Macedonia
9. Zendelska, Afrodita and Golomeova, Mirjana and Blažev, Krsto and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj and Krstev, Aleksandar (2015) Adsorption of copper ions from aqueous solutions using natural zeolite. Environment Protection Engineering, Vol 41, Issue 4 (Imapct factor 0.652)
10. Zendelska, Afrodita and Golomeova, Mirjana and Blažev, Krsto (2015) Equilibrium studies of heavy metals removal from aqueous solutions using clinoptilolite, 15th International SGEM GeoConference, 16 – 25 June, Albena, Bulgaria
11. Golomeova, Mirjana and Zendelska, Afrodita and Krstev, Boris and Golomeov, Blagoj and Krstev, Aleksandar (2015) Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using clinoptilolite, XVI Balkan Mineral Processing Congresses, 17 - 19 June, Belgrade, Serbia

МОЖНОСТИ ЗА ПРИМЕНА НА ПРИРОДНИ СУРОВИНИ ПРИ ПРОЧИСТУВАЊЕ НА РУДНИЧКИ ВОДИ ЗАГАДЕНИ СО ТЕШКИ МЕТАЛИ

Краток извадок

Во оваа докторска дисертација е испитувана можноста за примена на природните сировини како што се: клиноптилолит, стилбит и опализиран туф за отстранување на тешки метали (Pb, Zn, Mn и Cu) од загадени руднички води.

Од основните испитувања за овие природни сировини се дојде до заклучок дека стилбитот дава најдобри резултати, нешто помала ефикасност се добива со клиноптилолитот, додека опализираниот туф има најмала моќ на адсорпција во однос на стилбитот и клиноптилолитот. Од оваа причина подеталните испитувања се направени само на клиноптилолитот и стилбитот.

Стилбитот и клиноптилолитот се природни материјали кои спаѓаат во групата на zeoliti. Имаат голема површина која се должи на нивната голема порозност. Нивната порозна структура може да се смести во широк спектар на катјони, како Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и други. Овие позитивни јони се во лабава врска и лесно може да се разменат со други кога ќе дојдат во контакт, т.е. преку јонска размена или преку адсорпција и на тој начин да ги извлечат тешките метали од водата.

Од испитувањата за хемиската рамнотежа се определени максималните капацитети на стилбитот и клиноптилолитот за отстранување на бакар, цинк, манган и олово, а како резултат на максималниот капацитет се добиени и нивните селективни серии. Селективната серија на клиноптилолитот за овие катјони е: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ додека на стилбитот е: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Од испитувањето на кинетиката се покажа дека работните услови, како што се: почетната концентрација на метални јони во растворот, почетната pH вредност на растворот, масата на адсорбентот и присуството на конкурентни јони во растворот може да влијаат на адсорпциониот капацитет и ефикасноста, како на клиноптилолитот, така и на стилбитот.

Отстранувањето на бакарот, цинкот, манган и оловото со помош на сите испитувани природни сировини: клиноптилолит, стилбит и опализиран туф, во првите дваесетина минути е најголемо, поточно се јавува брза почетна адсорпција проследена со опаѓање на брзината. Оваа почетна фаза на брза адсорпција повеќе одговара на јонска размена во микропорите на површината на адсорбентот во првите дваесет минути.

Клучни зборови: *клиноптилолит, стилбит, бакар, цинк, манган, олово.*

POSSIBILITIES FOR USE OF NATURAL RAW MATERIALS IN TREATMENT OF MINE WATER CONTAMINATED WITH HEAVY METALS

Short excerpt

This doctoral dissertation examines the possibility of applying natural raw materials such as clinoptilolite, stilbite and opalitized tuff in removing heavy metals (Pb, Zn, Mn и Cu) from contaminated mine water.

The basic examination of these natural raw materials led to the conclusion that the stilbite gives best results, a little lower efficiency is noted for the clinoptilolite, while the opalitized tuff shows the smallest power of absorption compared to that of the stilbite and the clinoptilolite.

The stilbite and the clinoptilolite are natural materials that belong to the group of zeolites. They have big surface as a result of their porosity. Their porous structure can be included into a wide range of cations such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} etc. These positive ions are weakly bonded and can be easily interchanged with others when they come into contact, i.e through ion exchange or through adsorption in which way they extract the heavy metals from the water.

The maximum capacities of the stilbite and clinoptilolite to remove copper, zinc, manganese and lead were determined from the examinations of the chemical equilibrium. Their selective series were determined as a result of the obtained maximum capacities. The selective series of the clinoptilolite for these cations is: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ while of that of the stilbite is $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

The kinetic testing showed that the work conditions such as the initial concentration of metal ions in the solution, the initial pH value of the solution, mass of the adsorbent and the presence of competitive ions in the solution can influence on the adsorptive capacity and efficiency both of the clinoptilolite and the stilbite.

The removal of the copper, zinc, manganese and lead by means of the examined natural raw materials: clinoptilolite, stilbite and opalitized tuff is the highest in the first twenty minutes, i.e there is a fast initial adsorption followed by a decrease in the speed. This initial phase of fast adsorption better corresponds to ion exchange in the micropores on the surface of the adsorbent in the first twenty minutes.

Key words: *clinoptilolite, stilbite, copper, zinc, manganese, lead.*

Содржина:

1. ВОВЕД	1
2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА	4
2.1. Отпадни води	4
2.1.1. Руднички отпадни води	5
2.1.2. Тешки метали	7
2.2. Технологии за третман на отпадни руднички води	9
2.2.1. Технологии за активен третман	10
2.2.2. Технологии за пасивен третман	13
2.2.3. Други активни третмани за прочистување на отпадната рудничка вода	17
2.2.3.1. Реверсна осмоза	17
2.2.3.2. Електродијализа	18
2.2.3.3. Јонска размена	18
2.2.3.4. Атсорпција	21
2.2.3.4.1. Видови на атсорбенти	23
2.3. Природен зеолит	25
2.3.1. Примена на зеолитите	29
3. ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО	31
4. МЕТОДИ НА НАУЧНОИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА	32
4.1. Користени Материјали	32
4.1.1. Атсорбент	32
4.1.2. Атсорбат	32
4.2. Електронски микроскоп за оптичко скенирање (SEM)	33
4.3. Енергетско-дисперзивен спектрометар (EDS)	33
4.4. X – Ray дифракција	34
4.5. Индуктивно спрегната плазма - атомска емисиона спектрометрија - ICP-AES	34
4.6. Определување на густина и порозност	35
4.7. Испитување на хемиската рамнотежа	36
4.7.1. Рамнотежни изотерми	36
4.7.1.1. Ленгмирови атсорпциони изотерми	37
4.7.1.2. Фројндлихови атсорпциони изотерми	39
4.8. Испитување на кинетиката	40
4.9. Моделирање на кинетиката	41
4.9.1. Контрола на хемиската реакција со користење на Псевдокинетички модел од втор ред	42
4.9.2. Контрола на дифузијата во внатрешноста на честичката со користење на моделот на Weber и Morris	43
4.9.3. Контрола на филм дифузијата со користење на моделот на Furusawa и Smith	44
5. ИСТРАЖУВАЊЕ И РЕЗУЛТАТИ	47

5.1. Истражувања со клиноптилолит	47
5.1.1. Карактеристики на клиноптилолит	47
5.1.1.1. Резултати за карактеристиките на клиноптилолитот користејќи VEGA3 LM електронски микроскоп (SEM)	48
5.1.1.2. Резултати од енергетско-дисперзивен спектрометар (EDS)	50
5.1.1.3. Резултати од испитувањето на XRD	53
5.1.2. Резултати од испитувањето на хемиската рамнотежа	54
5.1.2.1. Отстранување на бакар	54
5.1.2.2. Отстранување на цинк	59
5.1.2.3. Отстранување на манган	63
5.1.2.4. Отстранување на олово	67
5.1.2.5. Селективност на клиноптилолитот	69
5.1.3. Резултати од испитувањето на кинетиката	72
5.1.3.1. Ефект од масата на адсорбентот	73
5.1.3.2. Ефект од почетната pH вредност на растворот	76
5.1.3.3. Ефект од почетната концентрација на растворот	80
5.1.3.4. Ефект од мултикомпонентен раствор	84
5.1.4. Моделирање на кинетиката	87
5.1.4.1. Моделирање на резултатите со псевдокинетички модел од втор ред	87
5.1.4.2. Моделирање на резултатите со моделот на Weber и Morris	91
5.1.4.3. Моделирање на резултатите со моделот на Furusawa и Smith	94
5.1.5. Дискусија на резултатите	100
5.2. Истражувања со стилбит	103
5.2.1. Карактеристики на стилбит	103
5.2.1.1. Резултати за карактеристиките на стилбитот користејќи VEGA3 LM електронски микроскоп (SEM)	104
5.2.1.2. Резултати од испитувањето на XRD	107
5.2.2. Резултати од испитувањето на хемиска рамнотежа	108
5.2.2.1. Отстранување на бакар	108
5.2.2.2. Отстранување на цинк	111
5.2.2.3. Отстранување на манган	114
5.2.2.4. Отстранување на олово	116
5.2.2.5. Селективност на стилбитот	118
5.2.3. Резултати од испитувањето на кинетиката	120
5.2.3.1. Ефект од масата на адсорбентот	120
5.2.3.2. Ефект од почетната pH вредност на растворот	123
5.2.3.3. Ефект од почетната концентрација на растворот	126
5.2.3.4. Ефект од мултикомпонентен раствор	128
5.2.4. Моделирање на кинетиката	132
5.2.4.1. Моделирање на резултатите со псевдокинетички модел од втор ред	132
5.2.4.2. Моделирање на резултатите со моделот на Weber и Morris	135
5.2.4.3. Моделирање на резултатите со моделот на Furusawa и Smith	138
5.2.5. Дискусија на резултатите	144
5.3. Истражувања со опализиран туф	147
5.3.1. Карактеристики на опализиран туф	147
5.3.2. Резултати од анализирањето на опализиран туф	148
5.3.3. Споредба на опализиран туф со клиноптилолит и стилбит	150
5.4. Испитување на загадени руднички води	152

6. ЗАКЛУЧОК	157
КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА (References)	162
Листа на табели	167
Листа на слики	168

1. ВОВЕД

Со процесот на површинска или подземна експлоатација се нарушува природниот пат на подземните води со што доаѓа до дренирање на овие води во рудниците. Овие руднички дренажни води, заедно со водата којашто се користи во технолошкиот процес на преработката на минералната сировина и водата од јаловиштата, спаѓаат во групата на индустриски отпадни води и може да бидат загадени со високи концентрации на растворени метали.

Со цел да се исполнат повеќе строги стандарди за квалитетот на животната средина, тешките метали кои се многу токсични и не се биоразградливи треба да се отстранат од загадените води.

Отстранувањето на тешките метали може да се постигне со помош на повеќе методи. Конвенционалните методи обично вклучуваат употреба на процеси, како што се: коагулација, преципитација, јонска размена, електро-хемиски методи, екстракција, адсорпција итн. Меѓу овие методи, адсорпцијата во моментов се смета за многу погодна метода, бидејќи е едноставен и ефикасен процес. Најчесто користени адсорбенти за адсорпција на тешки метали се: активен јаглен (M. Kobyu, 2005), глинени минерали (Ammann, 2003), биоматеријали (Yesim Sag, 2000), индустриски цврст отпад и зеолити (Achanai Buasri, 2008, Alvarez-Ayuso, 2003, E. Erdem, 2004 и Cabrera, 2005).

Зеолитите се природни порозни минерали во кои делумната замена на Si^{4+} од страна на Al^{3+} резултира со вишок на негативен полнеж. Ова се компензира со алкални и земноалкални катјони (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} или Mg^{2+}) (E. Erdem, 2004). Зеолитите се користат како адсорбенти, молекуларни сита, мембрани, јонски разменувачи и катализатори (Silvio Roberto Taffarel, 2009). Така, зеолитите се особено погодни за отстранување на несакани јони на тешки метали (на пример: олово, манган, никел, цинк, кадмиум, бакар, хром и/или кобалт), радионуклиди, како и амонијачен азот (A. R. Rahmani, 2004) (амонијак и амониум) од индустриски, комунални и земјоделски отпадни води.

Во ова истражување се користени природни сировини како адсорбенти, со цел отстранување на тешки метали, како што се: бакар, олово, цинк и манган од синтетички подготвени раствори и отпадни дренажни руднички води.

Користените природни сировини се: природен зеолит (клиноптиолит 90-94%) од Карџали, Р. Бугарија, зеолитизиран туф (стилбит 27%) од Ветуница, Р. Македонија и опализиран туф од Стрмош, Чешиново.

Од основните испитувања за овие природни сировини се дојде до заклучок дека стилбитот дава најдобри резултати, нешто помала ефикасност се добива со клиноптилолитот, додека опализираниот туф има најмала моќ на атсорпција во однос на стилбитот и клиноптилолитот. Од оваа причина подеталните испитувања се направени само на клиноптилолитот и стилбитот.

За да се постигне целта поставена за ова истражување, испитувањата се вршени на синтетички подготвени раствори со различна концентрација поединечно за секој од испитуваните тешки метали - еднокомпонентни раствори, како и синтетички раствори во кои се присутни различни концентрации од сите испитувани метали - мултикомпонентни раствори. Покрај испитувањата направени на синтетички подготвените раствори, направени се анализи и на природни руднички дренажни води.

Од добиените резултати е испитана хемиската рамнотежа за да се определи капацитетот на атсорпција на испитуваните материјали. За таа цел се користени Ленгмировите и Фројндлиховите атсорпциони изотерми, бидејќи тие се најмногу користени математички модели, што се должи на нивната едноставност и можноста да се опишат податоците за хемиската рамнотежа во широк спектар на концентрација.

Испитувањето на кинетиката е извршено со цел да се обезбедат информации за процесот на динамиката, а тоа е брзината на атсорпцијата, времето на задржување и параметрите за проток на масата, како што се: коефициентот на дифузија во внатрешноста на честичката и коефициентот на протокот на масата помеѓу флуидот и надворешната површина на честичката. Овие параметри се од суштинско значење во дизајнот и функционирањето на секоја атсорпциона колона во пречистителните станици. Затоа, испитувањето на кинетиката помага да се оцени соодветноста на каков било материјал како потенцијален атсорбент во отстранувањето на загадувачите од растворот (Connors, 1990).

Брзината на атсорпцијата е комплексна функција на неколку фактори, а брзината на целокупната реакција може да биде под влијание на одделни или комбинирани ефекти на овие фактори. Во ова испитување се анализирани некои

од тие фактори: масата на адсорбентот, почетната pH на растворот, почетната концентрација на растворот и присуството на повеќе катјони во растворот.

Моделирањето на кинетиката е спроведено за да се определи најбавниот чекор на реакцијата преку кој би се определила вкупната брзина на реакцијата. За таа цел се користени следните модели: псевдокинетички модел од втор ред, моделот на Weber и Morris и моделот на Furusawa и Smith.

2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА

2.1. ОТПАДНИ ВОДИ

Водата претставува важен и оскуден артикал за многу земји од светот. Водата за пиење, градските отпадни води, индустриските отпадни води, процесните отпадни води, како и подземните води, се подложни на различни типови на третман за отстранување на материите кои се содржат во нив.

Градските отпадни води, во најмногу случаи, немаат битни разлики од тоа во кој град се создаваат, па затоа типот и начинот на третман се приближно исти, што не е случај со индустриските отпадни води.

Технолошките процеси во индустријата меѓусебно многу се разликуваат, така што и отпадните води од одделните индустрии ќе се разликуваат многу по својот состав. Овие отпадни води може да се поделат во две основни групи:

- биолошки разградливи или компатабилни – кои може да се мешаат со градските отпадни води, односно може да се одведуваат со заедничка канализација (пр. од некои прехранбени индустрии) и

- биолошки неразградливи или некомпатабилни – оние кои мора да се подложат на одредена претходна постапка на пречистување, пред да се измешаат со градската отпадна вода (пр. од хемиската индустрија, металната индустрија, рударската индустрија и др.).

Согласно на тоа од која индустрија доаѓаат, целта на пречистувањето на отпадните води ќе биде отстранување на загадувачи од различни типови индустрии, а тоа од своја страна ќе бара и различни методи на третман.

Во последните години расте интересот за пречистување на индустриските отпадни води кои содржат тешки метали и кои го доведуваат во опасност здравјето на човекот, животните и природата.

Секоја година се исфрлуваат огромни количини на токсични метали во форма на индустриски отпадни води во околината. Во некои индустриски процеси се генерираат големи количини на цврст и течен отпад од примарните и секундарните сурови материјали кои се исфрлуваат или испуштаат во водата предизвикувајќи штетни ефекти на човековото здравје и околината. Добро е познато дека тешките метали, како цинк, кадмиум и олово се многу токсични елементи и нивното испуштање во водата влијае на околината, како и на живите организми и директно преку синџирот на исхрана може да се внесат преку

храната. Критичната токсичност на тешките метали предизвикува различни еколошки катастрофи во човековата историја.

2.1.1. РУДНИЧКИ ОТПАДНИ ВОДИ

Со процесот на површинска или подземна експлоатација се нарушува природниот пат на подземните води, со што доаѓа до дренирање на овие води во рудниците. Овие руднички дренажни води заедно со водата којашто се користи во технолошкиот процес на преработката на минералната сировина и водата од јаловиштата спаѓаат во групата на индустриски отпадни води и се загадени со високи концентрации на растворени метали.

Рудничката дренажа (Мирјана Голомеова, 2012) претставува вода со зголемена концентрација на метали, која се формира како резултат на хемиска реакција помеѓу водата и карпите носители на минерали кои во својот состав содржат сулфур.

Рудничката дренажа, која најчесто е кисела, доаѓа од области каде што постојат или постоеле рударски активности или пак од карпести области богати со пирит (FeS_2). Како резултат на реакцијата помеѓу пиритот, водата и воздухот се добива сулфурна киселина и растворено железо. Ова железо, целосно или делумно, може да се исталожи и да формира црвени, портокалови или жолти седименти на дното од дренажните текови.

Киселата дренажа дополнително ги раствора тешките метали, како што се: бакар, олово, цинк, жива, во подземните или површинските води.

Според Skousen and Ziemkiewicz, рудничките дренажи може да се класифицираат во неколку основни типови според нивната алкалност и киселост:

- Тип 1 - Руднички дренажи со слаба алкалност или без алкалност, $\text{pH} < 4,5$, содржат високи концентрации на Fe, Al, Mn и други метали, киселост и кислород. Наречени се „кисели руднички дренажи“ (Acid Mine Drainage - AMD). Во овој тип спаѓаат и водите со $\text{pH} < 6,0$ и содржина на нето киселост (киселоста е поголема од алкалноста).
- Тип 2 - Руднички дренажи со високи концентрации на вкупно растворени цврсти честички, со високи содржини на феро железо (Fe^{2+}) и Mn, без или со ниска содржина на кислород и $\text{pH} > 6,0$. По оксидацијата, вредноста на pH

потенцијалот на овие води значително опаѓа и преминуваат во кисели руднички дренажи од тип 1.

- Тип 3 – Алкални руднички дренажи кои имаат средни до високи концентрации на вкупно растворени цврсти честички, содржината на феро железо (Fe^{2+}) и Mn е ниска до средна, без или со ниска содржина на кислород, $\text{pH} > 6,0$ и алкалноста е повисока од киселоста. По оксидацијата, генерираната киселина се неутрализира од веќе присутната алкалност во водата.
- Тип 4 – Неутрализирани кисели руднички дренажи со $\text{pH} > 6,0$ и високи концентрации на вкупно суспендирани цврсти честички. Таложето на металните хидроксиди во водата сè уште не е започнато. По одредено време на престој во таложникот, честичките се исталожуваат и се формираат води од тип 5.
- Тип 5 – Неутрализирани кисели руднички дренажи со $\text{pH} > 6,0$ и високи концентрации на вкупно растворени цврсти честички. Откако повеќето метални хидроксиди ќе преципитираат во таложникот, главни катјони кои што остануваат во водата со високи концентрации вообичаено се растворени Ca и Mg. Растворените окси-анјони, како што се бикарбонатите и сулфатите, исто така, остануваат во растворот. Доколку алкалноста или кислородот недостасуваат во процесот на неутрализација, водата нема да го достигне тип 5.
- Инертни или неутрални води се појавуваат кај рудниците со минорни содржини на сулфиди и ниски до средни количини на карбонати. Вообичаено имаат неутрална вредност на pH потенцијалот, ниска специфична спроводливост ($<100 \text{ uS/mm}$), а киселоста и алкалноста се речиси во рамнотежа.

Со мешање на наведените различни типови на води се образуваат преодни типови на води, а одредувањето на формираниот тип е со адекватно земање на примероци и анализа на pH вредноста, состојбата со кислородот и концентрацијата на металите и интензитетот на киселоста.

Комплексот на елементи во рудничката дренажа предизвикува различни ефекти на водениот свет. Вкупниот ефект зависи од концентрацијата на растворените метали, вкупната киселост, pH и количината на дренажата, како и

од протокот, pH и алкалноста или пуферскиот капацитет на приемниот поток. Повисоката концентрација на бикарбонатни и карбонатни јони во приемниот поток и повисокиот пуферски капацитет овозможуваат поголема заштита на водениот свет од штетните влијанија на киселите руднички дренажи.

Алкалните руднички дренажи со ниска концентрација на метали имаат слабо забележителен ефект врз приемните текови, додека киселите руднички дренажи со зголемена концентрација на метали коишто се испуштаат во изворните текови или слабо пуферските текови може да имаат уништувачки ефект врз водениот свет.

Секундарните ефекти, како што се зголемен јаглероден диоксид, намален кислород од оксидацијата на металите, зголемен осмозен притисок со висока концентрација на минерални соли и синергетски ефект на метални јони, исто така придонесуваат за токсичноста. Покрај хемиските ефекти од рудничката дренажа се јавуваат и физички ефекти како што се: зголемување на заматеноста како резултат на ерозија на почвата, акумулација на јагленова прашина и задушување на подлогата на потокот од наталожувањето на металните соединенија.

2.1.2. ТЕШКИ МЕТАЛИ

Во групата на тешки метали спаѓаат и Pb, Mn, Cu и Zn. Присутноста на тешките метали во животната средина е од голема важност поради нивната токсичност во многу форми и нивното канцерогено дејство. Тешките метали не се биодеградибилни и имаат тенденција да се акумулираат во живите организми.

Оловото (Зенделска, 2010) во мали количини (траги) се појавува во почвата и водата. Нема карактеристичен вкус и мирис, не се раствора во вода, но се комбинира со други хемикалии со формирање на оловни соли. Ова зависи од киселоста и температурата на водата. Изворите на олово во водата, главно, доаѓаат од индустриски активности како рударството, металната топилничка индустрија, горењето на фосилни горива, сообраќајот.

Изложувањето на олово е еден од најчестите проблеми во индустријата, а исто така е и ризик за здравјето на луѓето. Во случај на токсични концентрации кај човекот, оловото се појавува во коскената срж, може да влијае врз процесот на производство на хемоглобин, да учествува во развојот на коските наместо

калциумот, особено е значајно влијанието кај децата кои имаат потреба (поради растот) од зголемени количини на калциум. Во најголем ризик се деца на возраст од шест години, бидејќи тие се во процес на брз невролошки и физички развој. Акутните труења може да доведат до дисфункција на бубрезите, репродуктивниот систем, централниот нервен систем и црниот дроб.

Цинкот (Зенделска, 2010) е чест елемент присутен во животната средина. Во водата се појавува како Zn^{2+} катјон, во форма на растворени органски и неоргански соединенија или во нерастворливи форми како хидроксиди, сулфати и карбонати.

Цинкот е присутен во Земјината кора во форма на руда и пенетрира во подземните води преку овие наоѓалишта. Во површинските води се појавува од антропогените активности, како загадувач од индустријата (рударство, металургија, хемиска индустрија).

Контаминацијата со цинк конкретно е поврзана со рударството и топењето на рудата. Евентуално во помали количини може да дојде во почвата и површинските води преку миење на поцинкуваните покриви и депонирањето на животинското ѓубре. Со корозија на металните поцинкувани цевки може да биде присутен во водата за пиење.

Цинкот како микроелемент е неопходен во човечкиот организам, а неговиот недостаток доведува до нарушување на човечките функции како во растот и во сексуалната зрелост. Од аспект на животната средина, цинкот е потоксичен за растенијата, а помалку токсичен за животните и човекот.

Бакарот е микроелемент. Во мали количества бакарот може да се сретне слободен во природата. Влегува во состав на повеќе минерали со различен хемиски состав од кои се добива.

Бакарот е неопходен за човечкиот организам во мали количини. Во негово отсуство се појавува анемија, склоност кон инфекции, проблеми со кожата, коските, зглобовите и тетивите.

Токсичноста ретко се случува и обично е резултат на труење или испуштање на бакарни јони од садовите за готвење или апаратите за дијализа. Тогаш доаѓа до оштетување на црниот дроб, жолтица, грчеви, хипотензија (низок крвен притисок). Акутното труење се карактеризира со вртоглавица, гадење, повраќање, болки во стомакот и мускулите, пролив или оштетување на црниот дроб. Токсичен е и за рибите и водниот животински свет.

Манганот (<http://eea.government.bg/>) е широко распространет елемент во Земјината кора. Се среќава во форма на различни соединенија. Повеќето железни руди содржат манган. Се користи за легури, производство на батерии хемиски соединенија, при производство на стакло, во текстилната и кожарската индустрија, како ѓубриво.

Манганот доаѓа во организмот преку дишењето и во помала мера преку храната и водата за пиење. Највисоки концентрации на манган кај човекот се среќаваат во црниот дроб, бубрезите, ендокрините жлезди и цревата. Главниот пат на радиодифузија е преку жолчката.

Манганот е биоелемент кој е составен дел на бројни ензими. При многу висока изложеност, која би можела да се сретне во работна средина, токсичните манифестации на манган се главно невролошки и предизвикуваат болест слична на Паркинсовата болест наречена манганизам. При изложеност во работна средина, со содржина на манган над 5 mg/m^3 , се забележува развој на пневмонија. Кај население кое живее во области каде што се произведува манган е карактеристично зголемувањето на акутниот бронхитис кај изложеност над 1 mg/m^3 .

2.2. ТЕХНОЛОГИИ ЗА ТРЕТМАН НА ОТПАДНИ РУДНИЧКИ ВОДИ

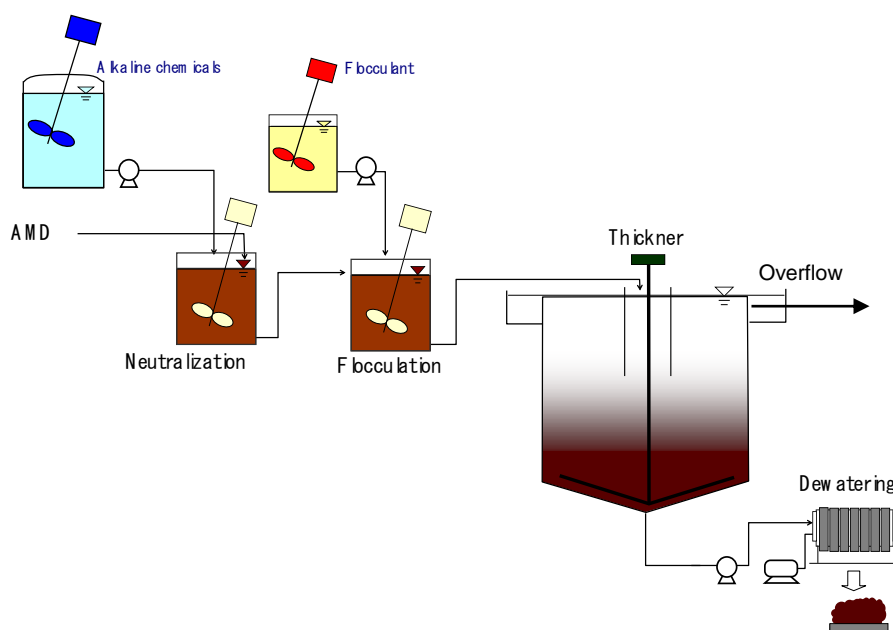
Третманот на рудничките води најчесто е базиран на две основни технологии т.е. технологии за активен третман и технологии за пасивен третман.

Основната разлика помеѓу овие технологии е тоа што системите за активен третман (како што кажува и името) бараат константно одржување на системот, додека системите за пасивен третман бараат понизок степен на одржување (или воопшто не се одржуваат).

2.2.1. ТЕХНОЛОГИИ ЗА АКТИВЕН ТРЕТМАН

Активниот третман е најраспространетиот метод за третирање на кисели руднички дренажи, кој вклучува додавање на хемикалии – неутрализирачки агенси (Мирјана Голомеова, 2012).

Типичниот активен третман (сл. 1) вклучува оксидација на киселата рудничка дренажа, неутрализација (додавање на алкалии) и седиментација (додавање на коагуланти и флокуланти). Оксидацијата е важна бидејќи со неа се внесува кислород во дренажата, кој е неопходен за таложење на металите при ниска pH вредност. Неутрализацијата ја зголемува pH вредноста на киселата дренажа со што металите може да се исталожат од растворот како хидроксиди или карбонати, а со додавањето на флокулантите се формира густа тиња која побрзо се таложи во таложникот. Големата густина на тињата е поволна, бидејќи се намалуваат трошоците поврзани со нејзиното одлагање и складирање поради намалениот обем.



Слика 1. Шема на активен третман
Figure 1. Scheme of active treatment

- Аерација/ Оксидација

Аерацијата е процес на воведување на воздух во водата. Оксидацијата се јавува кога кислородот од воздухот реагира со металите во водата. Доколку водата е оксидирана, металите главно ќе преципитираат при пониски pH вредности. Сепак, само околу 10 mg/I_{O₂} може да се растворот во водата, така што се ограничени оксидационите ефекти на водата којашто не е директно изложена на воздух. Поради оваа причина, аерацијата на водата може да ја помага оксидацијата во многу системи за третман на водите. Доколку аерацијата и оксидацијата се вклучени или усовршени во системите за третман на водите, ефикасноста на хемискиот третман би се зголемила, а трошоците би се намалиле.

- Неутрализација

За да се постигне неутрализација на киселоста и зголемување на pH на водата до ниво каде што растворените метали во водата ќе образуваат нерастворливи метални хидроксиди и ќе преципитираат од водата е потребно додавање на доволно алкалност.

Најчесто користени неутрализатори за третман на киселите руднички дренажи се прикажани во табела 1. Секоја хемикалија има одредени карактеристики кои ја прават повеќе или помалку соодветна за одредена ситуација.

Табела 1. Хемикалии за оксидација, неутрализација и коагулација/флокулација
Table 1. Chemicals for oxidation, neutralization and coagulation/flocculation

Назив Name	Хемиска формула Chemical Formula	Забелешки Comments
Оксиданти Oxidants		
Калциум хипохлорит Calcium Hypochlorite	Ca(ClO) ₂	Јак оксидант Strong oxidant
Натриум хипохлорит Sodium Hypochlorite	NaClO	Исто е јак оксидант Also a strong oxidant
Калциум пероксид Calcium Peroxide	CaO ₂	Трапзен, неутрализатор на киселоста Trapzene, an acid neutraliser
Водороден пероксид Hydrogen Peroxide	H ₂ O ₂	Јак оксидант Strong oxidant

Калиум перманганат Potassium Permanganate	KMnO ₄	Многу ефикасен, општо употребуван Very effective, commonly used
Неутрализатори на киселоста Acid Neutralisation		
Варовник (калциум карбонат) Варовнички канали Limestone	CaCO ₃	Се користат кај безкислородните варовнички дренажи и кај отворените варовнички канали. Used in anoxic limestone drains and open limestone channels.
Хидратнавар (гасена вар) Вар Hydrated Lime	Ca(OH) ₂	Рентабилен реагенс, но потребно е мешање. Cost effective reagent, requires mixing.
Негасена вар (калциум оксид) Валутоци од негасена вар Pebble Quick Lime	CaO	Многу реактивен, потребна мерна опрема. Very reactive, needs metering equipment.
Натриум карбонат Натриумова сол - брикети Soda Ash Briquette	Na ₂ CO ₃	Систем за оддалечени локации, но е скап. System for remote locations, but expensive.
Натриум хидроксид Каустична сода Caustic Soda	NaOH	Многу растврлива, може да биде во цврста и течна форма. Поевтина е во течна форма. Very soluble, can be in solid or liquid form, but cheaper in liquid form.
Амонијак Ammonia	NH ₃ или NH ₄ OH	Многу реактивен и растворлив. Very reactive and soluble.
Летечка пепел Fly Ash	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂	Вредноста на неутрализацијата варира со секој производ. Neutralisation value varies with each product.
Коагуланти/Флокуланти Coagulants/Flocculants		
Алуминиум сулфат Alum (aluminium sulphate)	Al ₂ (SO ₄) ₃	Кисела материја, формира Al ₂ (OH) ₃ . Acidic material, forms Al(OH) ₃ .
Феро-сулфат Copperas (ferrous sulphate)	FeSO ₄	Кисела материја, обично побавно реактивна во однос на алуминиум сулфат. Acidic material, usually slower reacting than alum.
Фери-сулфат Ferric sulphate	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Фери продуктите реагираат побрзо отколку феро продуктите. Ferric products react faster than ferrous.
Натриум алуминат Sodium Aluminate	NaAlO ₂	Алкален коагулант. Alkaline coagulant.

извор: (Мирјана Голомеова, 2012)

- Флокуланти/коагуланти

Коагулантите и флокулантите се користат за зголемување на ефикасноста на таложење на цврстите честички. Овие материјали обично се користат во ситуации кога соединенијата на металот бараат специјализиран систем за третман или, пак, онаму каде што аерацијата и времето на престој во таложниците се недоволни за комплетна преципитација на металот. Коагулантите ги намалуваат нето електричните одбивни сили на површината на честичките, промовирајќи ја консолидацијата на малите честички во поголеми честички. Флокулацијата ги агрегира или комбинира честичките со премостување на просторот помеѓу честичките со хемикалии. Премостувањето се јавува кога сегменти од веригата на полимери ги апсорбираат суспендираните честички, формирајќи поголеми честички.

2.2.2. ТЕХНОЛОГИИ ЗА ПАСИВЕН ТРЕТМАН

Моделирањето на пасивните системи (Skousen), (Мирјана Голомеова, 2012) е засновано според природните мочуришта и други природни процеси, применувајќи соодветна промена за да се исполнат специфичните цели на третманот.

Концептот на пасивниот третман ги користи предностите на природно настанатите хемиски и биолошки процеси за пречистување на рудничките води и овозможува реакциите за третирање да се извршуваат на контролирано место во системот за третирање, а не кај приемот на водата.

Основните пасивни технологии (сл. 2) се поделени на: конструирани мочуришта (аеробни и анаеробни), системи со вертикален проток (системи за производство на сукцесивна алкалност и системи за редуцирање и производство на алкалност), безкислородни варовнички дренажи, варовнички базени и отворени варовнички канали.

- Конструирани мочуришта

Начинот на којшто се конструирани мочуриштата влијае на начинот на третман на водата. Доминираат два вида на конструкција: 1) „аеробни“ мочуришта коишто содржат Турфа (барски трски) и друга мочуришна вегетација

засадена во плитките (<30cm), релативно непропустливи седименти коишто опфаќаат почви, глини или рудничка јаловина и 2) „анаеробни“ мочуришта коишто содржат Турфа (барски трски) и друга мочуришна вегетација засадена во длабоките (>30cm) порозни седименти коишто опфаќаат почви, тресет, компост во којшто имало печурки, дрвени струготини, слама, ѓубриво, сено или други органски смеси, над подлога или измешани со варовникот.

Аеробните мочуришта се ограничени по однос на типовите на води коишто може ефикасно да ги третираат и се користат за третман на средно кисели или нето алкални води кои содржат зголемени концентрации на Fe. Примарната функција на овие системи е да се овозможи аерација на рудничките води кои течат низ вегетацијата, оксидација на раствореното железо и да обезбедат време за задржување, каде што водата се забавува за да преципитираат железните оксиди. Бидејќи преципитацијата на Fe генерира H^+ , водата којашто излегува од аеробните мочуришта може да има пониска pH отколку водата што влегува во мочуриштата, дури и ако концентрациите на Fe се помали.

Модификацијата на дизајнот на аеробните мочуришта им овозможува на анаеробните мочуришта дополнителна алкалност, со цел ефикасен третман на нето киселите води и значителна преципитација на растворените метали. Ова вклучува додавање на подлога од варовник и органска материја која го поттикнува генерирањето на алкалноста како бикарбонат (HCO_3^-). Редукцијата на сулфатите е микробиолошки процес кој се јавува во безкислородни услови, кога се присутни сулфати и биоразградливи организми. Сулфаторедуцирачките бактерии го користат кислородот кој навлегол во безкислородната околина како компонента на сулфатот (SO_4^{2-}) за метаболичките процеси на биоразградливите организми, го трансформираат сулфурот или до гасна фаза (H_2S) или до сулфид во цврста фаза.



Извор: (Skousen)

Слика 2. Шематски дијаграми на системите за пасивен третман
Figure 2. Schematic diagrams of passive treatment system

Анаеробните мочуришта се во состојба да ги отстранат металите коишто се растворливи во киселина (посебно Fe и Al), како и да генерираат алкалност. Нивната ефикасност е ограничена од бавното мешање на водите од алкалниот супстрат со киселите води близу површината. За овие системи често пати е потребна голема површина и долго време на задржување. Како и кај другите системи за пасивен третман, нивната ефикасност за отстранувањето на Mn е ограничена, освен во случај кога се користат големи површини.

- Безкислородни варовнички дренажи

Безкислородните варовнички дренажи претставуваат потрупани ровови исполнети со варовник, конструирани да се спречи контактот на рудничките дренажи со атмосферскиот кислород. На тој начин е оневозможена оксидацијата на металите и образувањето на варовнички наслаги. Варовникот се раствора под влијание на рудничките води, со што генерира бикарбонатна алкалност.

Безкислородните варовнички дренажи се покриени со глина или збиени почви и PVC за да се заштитат од контакт со кислородот. PVC мембраната најчесто се поставува над варовникот за да го ограничи пристапот на кислородот

и аерираната вода. Целта на долниот дел на безкислородните варовнички дренажи е да обезбеди алкалитет и на тој начин киселата вода да ја трансформира во алкална. Задржувајќи го јаглеродниот диоксид во дренажите се подобрува растворливоста на варовникот и образувањето на алкалност. За да биде варовникот секогаш заситен со вода, истекот од безкислородните варовнички дренажи треба да биде поставен малку над горниот дел од варовникот, со што се избегнува пристап на воздух во системот. Пред да биде испуштен во природните водотеци, ефлуентот се задржува во таложник за да се овозможи приспособување на pH и преципитација на металите.

- Отворени варовнички канали

Кај овој тип на системи се прави канал од варовнички камен во кој се собира контаминираната вода од рудничките дренажи. Растворот од варовнички камен ја зголемува алкалноста на водата и го зголемува pH потенцијалот. Наслагите од варовнички камен со $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образувани од неутрализацијата го намалуваат образувањето на алкалност, поради што е потребна поголема количина на варовнички камен. Големата брзина на протокок и образувањето на вртлози го зголемуваат ефектот намалувајќи ги наслагите од варовнички камен.

- Системи со вертикален проток

Системите за пасивен третман со вертикален проток ги комбинираат механизмите за третман на анаеробните мочуришта и безкислородните варовнички дренажи.

Основните елементи на овие системи се слични со анаеробните мочуришта, но овде е додаден и дренажен систем за да се обезбеди директен контакт на киселите руднички дренажи со супстратот кој произведува алкалност. Трите главни елементи на системот се дренажниот систем, варовничкиот слој и органскиот слој. Системот е конструиран во рамките на водопропустлив басен, а во дренажниот систем е поставен хидрант за контрола на нивото на водата, за да се обезбеди поплавеност со вода на органскиот и варовничкиот слој. При текот на киселите руднички дренажи низ органскиот слој се извршуваат следните основни функции: растворениот кислород се отстранува од страна на аеробните бактерии коишто ги користат биоразградливите органски соединенија како

извори на енергија, а сулфато-редуцирачките бактерии генерираат алкалност и ги издвојуваат металите во облик на сулфиди. Органскиот слој кој е способен да ги намали концентрациите на DO до $< 1 \text{ mg/l}$ е од суштинско значење за заштита на варовникот од „армирање“, како и за редукција на сулфатите. Во варовничкиот слој киселината го раствора CaCO_3 и безкислородните води движејќи се надолу низ дренажниот систем произведуваат дополнителна алкалност. Ефлуентот се испушта во таложник каде што се врши неутрализација на киселината и преципитација на металите, пред конечното испуштање во реципиентот. За руднички дренажи кои содржат значителни концентрации на Fe^{3+} и/или седименти, пред системите со вертикален проток треба да има други таложници или аеробни мочуришта за да се ограничи акумулацијата на цврстите честички на површината на органскиот слој. За третман на дренажи со висока киселост може да се постават неколку последователни прегради со вертикален проток, раздвоени со таложници.

2.2.3. ДРУГИ АКТИВНИ ТРЕТМАНИ ЗА ПРОЧИСТУВАЊЕ НА ОТПАДНАТА РУДНИЧКА ВОДА

2.2.3.1. Реверсна осмоза

Осмозата се јавува ако два раствора со различни концентрации во заеднички растворувач се одвоени еден од друг со мембрана. Доколку мембраната е полупропуслива, тогаш растворувачот ќе тече од разблажениот раствор кон поконцентрираниот раствор, сè додека не се постигне рамнотежа на концентрациите. Кај реверсната осмоза насоката на течење на растворувачот е обратна поради примена на притисок кај поконцентрираниот раствор (U.S. Environmental Protection Agency 1983). Растворувачот поминува преку мембраната.

Додека полупропустливите мембрани се користат за одделување на растворувачот од растворот, концентрираниот раствор содржи високи концентрации на метали или други полутанти. Отстранувањето на ваквиот талог е проблематично, бидејќи нема неутрализација на киселоста и не се образувани метални хидроксиди.

Овој процес дава висококвалитетни ефлуентни води погодни за пиење и индустриска примена. Концентрираниот отпаден талог е со висока киселост и високи концентрации на Fe и сулфати.

2.2.3.2. Електродијализа

Единицата за електродијализа се состои од голем број на тесни прегради одвоени со тесно распоредени мембрани. Секоја преграда е поделена и со катјонска и со анјонска мембрана. Позитивните и негативните електроди се наоѓаат на спротивните краеве од единицата. Растворот ги исполнува каналите помеѓу мембраните и кога електродите се полни со енергија, јоните во растворот мигрираат кон позитивниот или негативниот пол и се собираат на мембраните.

2.2.3.3. Јонска размена

Јонската размена (Zendelska, 2010) кај третманот на водите е дефинирана како реверзибилна размена на јони помеѓу цврста средина и воден раствор. Јонската размена спаѓа во хемиски метод за пречистување на отпадните води. Најширока распространета употреба на овој процес е во омекнувањето на водата за домаќинството, отстранување на азот, тешки метали и целосно растворени цврсти материи.

Природни материјали кои се користат за јонска размена се зеолитите. Направени се и синтетички алумосиликати, но најчесто синтетички материјали за јонска размена се смолите или карболните полимери. Постојат пет вида на синтетички смоли за јонска размена и тоа: силно кисели катјони, слабо кисели катјони, силно базни анјони, слабо базни анјони и смоли за селектирање на тешките метали. Комбинации од расположливите смоли се користат во системите за третман на различни води за специфични потреби.

Типични реакции на јонска размена за природни и синтетички материјали се дадени подолу.



За синтетички зеолит (R):

Силно кисела катјонска размена:



Слабо кисела катјонска размена:



Силно базна катјонска размена:



Слабо базна катјонска размена:



Капацитетот на размена варира со видот и концентрацијата на обновувачот што се користи за обновување на смолата. Капацитетот на размена на синтетичките смоли е во границите од 2 до 10 eq/kg смола; разменливите катјони на зеолитот имаат капацитет на размена од 0,05 до 0,1 eq/kg. Капацитетот на размена се мери со поставување на смолата во позната количина. Катјонската смола треба да се третира со силна киселина за да се заземат сите променливи места од смолата во H^+ форма или да се третира со силен NaCl раствор за да се заземат сите променливи места во Na^+ форма. Раствор со позната концентрација на променливи јони (како на пример Ca^{2+}) може да се додава сè додека размената не е комплетна за да може да се измери капацитетот на размена. Во кисел случај, смолата се титрира со силна база.

Капацитетот на размена за смоли често се искажува со грами CaCO_3 наспрема кубен метар смола (g/m^3) или грам еквиваленти наспрема кубен метар (g eq/m^3). Претворањето помеѓу овие две единици е извршено користејќи ги следните искази:

$$\frac{1 \text{ eq}}{\text{m}^3} = \frac{(1 \text{ eq}) \left(\frac{50 \text{ g CaCO}_3}{\text{eq}} \right)}{\text{m}^3} = \frac{50 \text{ g CaCO}_3}{\text{m}^3} \quad (9)$$

Процесот на јонска размена хемиски може да се претстави со следната равенка, при што A е катјонска разменлива смола и B е растворот.



каде што R^- е анјонска група прикачена за јоно изменувачката смола; A и B се катјони во растворот. Основната форма на рамнотежата се искажува со следната реакција:

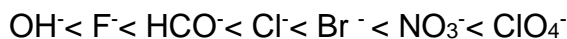
$$\frac{[A^+]_S^n [R_n^- B^{+n}]_R}{[R^- A^+]_R^n [B^{+n}]_S} = K_{A^+ \rightarrow B^{+n}} \quad (11)$$

каде што $K_{A^+ \rightarrow B^{+n}}$ е коефициент на селективност

$[A^+]_S$ е концентрација на A во растворот

$[R^- A^+]_R$ е концентрација на A во јоноизменувачката смолата

Коефициентот на селективност зависи примарно од природата и валенцијата на јонот, видот на смолата и претставува заситеност и концентрација на јони во отпадната вода и важи за тесни граници на pH. За синтетички катјонски и анјонски смоли, карактеристични се сериите:



Во пракса, коефициентот на селективност се пресметува со мерење во лабораторија и важи само за условите под кои е вршено мерењето. На помала концентрација, вредноста на коефициентот на селективност за размена на моновалентни јони од двовалентни јони, главно, е поголема отколку за размена на моновалентни јони од моновалентни јони. Овој факт, во многу случаи, го ограничува користењето на синтетички смоли за отстранување на некои супстанции од водата, како што се амонијакот во форма на амониумов јон.

Процесот на јонска размена зависи од pH вредноста. pH вредноста на растворот битно влијае на присутните метали и интеракцијата помеѓу разменливите јони и смолата. Најмногу метали подобро се поврзуваат на повисока pH вредност.

2.2.3.4. Атсорпција

За отстранување на одредени состојки од отпадната вода, како што се тешките метали, се користи и атсорпцијата. Материјали кои се користат како добри атсорбенти се: зеолит во гранули или прав, активен јаглен во гранули или прав, синтетички полимери и атсорбенти базирани на силикати.

Атсорпција е процес на акумулација на супстанции кои се во раствор врз погодна површина. Атсорбат е супстанца која се отстранува од течната фаза врз некоја површина. Атсорбент е цврста, течна или гасна фаза во која атсорбатот се акумулира.

Атсорпцијата на материите од растворите врз порозни атсорбенти може да се опише со пет последователни степени на пренос на маса:

1. Пренос на маса низ растворот до граничниот слој кој ја опкружува честичката на атсорбентот;
2. Пренос на маса низ граничниот слој кој ја опкружува честичката на атсорбентот;
3. Атсорпција врз надворешната површина на честичките од атсорбентот;
4. Пренос на маса низ порите на атсорбентот;
5. Атсорпција врз внатрешната површина на атсорбентот (сидовите на порите).

Преносот на маса низ растворот до граничниот слој се одвива брзо поради униформното мешање.

За опишување на преносот на маса низ граничниот слој кој ја опкружува честичката на атсорбентот во литературата се среќаваат, главно, две теории: теорија на филм и теорија на хидродинамички граничен слој. Теоријата на филм претпоставува постоење на граничен слој околу честичката на атсорбентот, додека теоријата на граничен слој ја зема предвид распределбата на брзините низ граничниот слој (што е поблиску до реалноста). Сепак, механиката на флуидот во овој регион тешко може да се дефинира. Изразот „дифузија во филм“ се користи при опишувањето на отпорот на пренос на маса на површината на атсорбентот без разлика дали слојот што ја опкружува честичката на атсорбентот се третира според теоријата на филм или теорија на граничен слој.

По вториот степен настанува атсорпција на надворешната површина на честичките. Бидејќи количината на атсорбатот атсорбиран на надворешната

површина на порозниот атсорбент е занемарливо мала во споредба со онаа што ќе се атсорбира во порите, овој степен често пати се занемарува.

Четвртиот степен е дифузија на атсорбатот во внатрешноста на честичките на атсорбентот, односно порите на атсорбентот. Механизмот по кој ќе се одвива преносот на маса во овој степен е во корелација со порозната структура на атсорбентот. Во тек на процесот на атсорпција порите на атсорбентот се исполнети со флуидот кој се третира со процесот на атсорпција, атсорбатот може да дифундира во порите како резултат на радијален концентрациски градиент. Постооењето на концентрациски градиент во течната фаза покажува постоење на сличен концентрациски градиент во атсорбираната фаза, кој предизвикува дифузија на атсорбираните молекули.

Двата типа на дифузија, дифузија во пори и површинска дифузија, можат да дејствуваат индивидуално или симултано.

Последниот степен е атсорпција врз внатрешната површина на атсорбентот во макропорите, мезопорите, микропорите и субмикропорите, но површината на макропорите и мезопорите е мала во споредба со површината на микропорите и субмикропорите и количината на атсорбиран материјал овде обично е занемарлива. Мезопорните материјали имаат пори со дијаметри помеѓу 2 и 50 nm. Микропорестите материјали имаат пори со дијаметар помал од 2 nm и макропорестите материјали се со пори со дијаметар поголем од 50 nm.

При атсорпција постојат два можни видови на врска помеѓу молекулите на атсорбентот и атсорбатот (Anatol Malijevsky, 2005):

- Физичката атсорпција се случува кога растворената супстанца е лабаво врзана за цврста површина обично преку слаби Вандервалсови сили или заемна интеракција. Физичката атсорпција, генерално, се смета за брза и реверзибилна.

- Хемисорпцијата, од друга страна, е често поврзувана со хетерогена катализа и вклучува формирање на силни врски помеѓу атомите на атсорбатот и атсорбентот. Ова сврзување често резултира со промена и во површинските и атсорбатните хемиски карактеристики. За разлика од физичката атсорпција, хемисорпцијата е обично бавен, неповратен процес и е поврзана со ослободувањето на значајна топлина за време на атсорпцијата.

Количината на атсорбатот која може да биде заземана од атсорбентот е функција од две карактеристики и тоа: концентрација на атсорбат и температура.

Главно, количината на адсорбираниот материјал е пресметана како функција од концентрацијата на константна температура и добиената функција се нарекува адсорпциона изотерма. Адсорпционата изотерма се користи за дефинирање на масата на адсорбираниот материјал наспрема единица маса на адсорбирачки материјал.

2.2.3.4.1. Видови на адсорбенти

Основните барања за економски и комерцијално привлечен адсорбент се следните (Richardson, 2002):

- Адсорбентот мора да има голема внатрешна површина, што главно се манифестира со порозноста на материјалот. Оваа површина треба да биде достапна преку доволно големи пори за да им овозможи на одредени молекули премин во текот на адсорпцијата и треба да биде многу селективен.

- Адсорбентот треба да биде механички силен, доволно да го издржат делумното ракување и вибрациите на садот.

- Адсорбентот треба лесно да се регенерира, не треба да биде брзо исцрпувачки адсорбент (што претставува губење на адсорпциониот капацитет) поради континуираното рециклирање.

Постојат голем број микропорозни адсорбенти коишто се употребуваат за адсорпција во индустријата. Тоа се: силикатен гел, активен алуминиум, активен јаглен и молекуларни сита - природен зеолит (Richardson, 2002).

- Силикатен гел

Силикатниот гел е делумно дехидрирана форма на полимерна колоидна силициумова киселина. Таа е формирана кога силикатот како натриум силикат е закиселен, формирајќи агрегат на микрочестички, потоа со загревање се исфрла водата оставајќи цврста, стаклена, порозна структура. Површината на силикатниот гел е хидрофилна и оттука се употребува за сушење на гасовите.

- Активен алуминиум

Активниот алуминиум има површина со порозна форма на алуминиум оксид, подготвен или директно од боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) или од монохидрат со дехидрација и рекристализација на повисоки температури. Површината на

активен алуминиум покажува две карактеристики: кисела и базична, а тоа ја рефлектира амфорната природа на алуминиумот. Активниот алуминиум, исто така, покажуваат висок афинитет за вода. Обично се користи за адсорпција при повисоки температури за разлика од силикатниот гел, кој го губи својот капацитет на адсорпција при високи температури.

- Активен јаглен

Обично јагленот не е порозен, па оттука е и потребата да се активира со цел да се обнови неговиот систем со фини пори. Ова се постигнува со термичко распаѓање на јаглеродниот материјал проследено со активирање со пареа или јаглерод диоксид при зголемени температури (700-1100°C). Активацијата е едноставно отстранување на заостанатите карбонизирани производи кои се формираат за време на пиролиза, а со тоа се создаваат порите. Активниот јаглен е направен од случајно подредени микрокристали на графит, тоа е просторот помеѓу кристалите кои ги формираат микропорите. Активниот јаглен обично се користи за адсорбирање на органски материјал.

- Молекуларни сита

Ефектите најчесто се поделени според нивната форма и големината на селективноста. Примери на молекуларни сита се природните и синтетичките зеолити. Во ова испитување се користени природните зеолити и затоа подетално се опишани овде.

2.3. ПРИРОДЕН ЗЕОЛИТ

Зеолитите се микропорести, алуминосиликатни минерали кои често се користат како комерцијални адсорбенти. Терминот зеолит е воведен од страна на Cronstedt во 1756 година и доаѓа од грчките зборови: ζέω (zeō), што значи „врие“ и λίθος (lithos), што значи „камен“.

Досега се откриени околу 40 видови на природни зеолити и околу 150 синтетички добиени видови со можност за добивање на уште повеќе. Најголеми разлики помеѓу природните и синтетските зеолити се:

- Синтетските зеолити се произведуваат од енергетското консумирање на хемикалии, а природните се создадени од природните руди;
- Синтетските зеолит во својот состав имаат однос силициум:алуминиум=1:1, а кај клиноптилолитот (природен зеолит) тој однос е 5:1;
- Клиноптилолитот не се распаѓа во слабо кисела средина за разлика од синтетскиот зеолит. Природниот зеолит се употребува во агрикултурата како адитив за земјата.

Постојат минерали, како на пример бикитаит, визеит и др. кои имаат зеолитски својства и структура слична на зеолитите, но сепак се разликуват од класичните зеолити. Таквите минерали се наречени зеолитоиди.

Општата формула на зеолитите е: $(Ca, Sr, Ba, Na_2, K_2) Al_2Si_{2-10}O_{8-24} \cdot 2-8H_2O$.

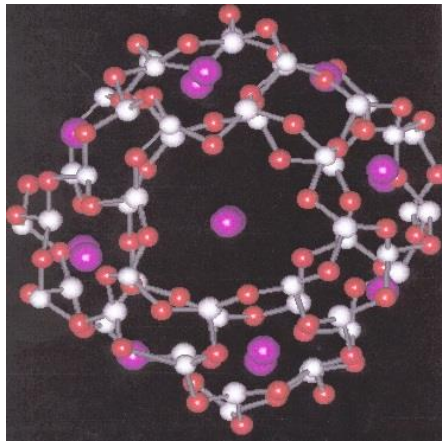
Природните зеолити се материјали со голема површина која се должи на нивната голема порозност. Нивната порозна структура може да се смести во широк спектар на катјони, како Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и други. Овие позитивни јони се во лабава врска и лесно може да се разменат за други кога ќе дојдат во контакт, т.е. преку јонска измена или адсорпција да ги извлечат суспендираните цврсти материјали, тешките метали или органските соединенија од водата.

Природни зеолити се формираат таму каде што вулканските карпи и слоевите пепел реагираат со алкалните подземни води. Зеолитите кои се формираат природно ретко се чисти и се контаминирани во различен степен од други минерали, метали, кварц или други зеолити. Поради оваа причина истите се исклучени од многу важни комерцијални апликации каде што еднообразноста и чистотата се од суштинско значење.

Зеолитите се алуминосиликатни членови на семејството на микропорести цврсти материји познати како „молекуларни сита“. Терминот молекуларно сито особено се однесува на својствата на овие материјали, т.е. способноста за селективно сортирање на молекули. Ова се должи на постојаноста на порестата структура во молекуларни димензии. Максималната големина на молекуларните или јонски видови кои можат да влезат во порите на зеолитот е контролирана од димензиите на каналите. Овие, пак, се дефинирани со големината на прстенот на отворот, каде што, на пример, поимот „8-ринг“ се однесува на затворен циклус кој се гради од 8 тетраедрално координирани силиконски (или алуминиумски) атоми и 8 атоми на кислород. Овие прстени секогаш не се совршено симетрични, а тоа се должи на различни ефекти, вклучувајќи ги и тензиите предизвикани од страна на поврзувањето меѓу единиците кои се потребни за производство на целокупната структура или за координација на некои од атомите на кислород од прстените на катјоните во рамките на структурата. Затоа, порите на многу зеолити не се цилиндрични.

Тридимензионалната прстенеста структура на зеолитите произлегува од спојувањето на $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ тетраедри. Секој кислороден атом е поделен помеѓу два тетраедрални Al и Si атоми (сл.3). На тој начин се создава бесконечна решетка составена од идентични составни ќелии на начин типичен за кристалните материјали.

Кај некои типови на зеолити шуплините се поврзани и формираат широки и долги канали со различни големини. Овие канали дозволуваат лесно движење на јони и молекули во и надвор од зеолитната структура. Исто така, зеолитите се карактеризираат со способноста да ги адсорбираат или десорбираат молекулите на водата без оштетување на нивната кристална структура.



Слика 3. Структура на зеолит
Figure 3. Structure of zeolite

Содржината на молекулите на вода зависи од односот $\text{Al}:\text{Si}$ и карактеристиките на кристалната структура (Тена Шијакова-Иванова).

Односот $\text{Al}:\text{Si}$ е променлив во извесни граници. Промената на содржината на силициум доведува и до структурни промени т.е. промени во поврзувањето на силициско-кислородните и алуминиумско-кислородните тетраедри. За зеолитите кои се сиромашни со силициум се карактеристични прстени изградени од 4 тетраедри, за оние кои се со средна содржина на силициум се карактеристични прстени од 6 тетраедри, а за зеолитите богати со силициум се карактеристични прстени од 5 тетраедри. Зеолитите со поголема содржина на силициум содржат повеќе молекули на вода кои ги испуштаат на температура од околу 150°C , додека зеолитите со помала содржина на силициум имаат помал број на молекули на вода и ги испуштаат на повисока температура од околу 500°C . Отпуштањето и примањето на водата се врши постепено, така што можат да се следат промените во физичките и оптичките својства кои се предизвикани од промената на содржината на водата. Оваа структурна карактеристика овозможува измена на катјоните. Како резултат на тоа, Ca и Na се заменуваат со K , Mg , Fe . Некои автори прстенестиот карактер на зеолитските структури го користат за структурна систематизација на зеолитските минерали.

Бидејќи зеолитите се доста сложени, постојат неколку обиди за нивна класификација. Сепак, старата поделба на зеолитите што ја користеле минералозите од првите собрани податоци за зеолити не губи од својата важност и се основа на морфолошките значајности на зеолитите. Така се олеснува препознавањето на зеолитите кои се меѓусебно блиски по своите

физички особини, особено на теренот. Сите зеолити можат да се поделат во три групи: влакнести, листести и коцкасти. Кај влакнестите зеолити четворочлените прстени се поврзани со петтиот прстен во вид на вериги кои се паралелни со оската „с“. Помеѓу себе веригите се поврзани со заеднички атоми на кислород. Во каналите помеѓу веригите се наоѓаат јони на Na^+ и молекули на вода. Кај листестите зеолити прстените се поврзани во слоеви. Како резултат на ваквата структура овие зеолити имаат совршена цепливост која е паралелна со слоевите. Кај изометричните или коцкасти зеолити четиричлените, шестчлените и осумчлените прстени се поврзани во вид на кафези кои помеѓу себе се поврзани со заеднички атоми на кислород. Во шуплините се наоѓаат големи катјони и молекули на вода.

Зеолитите по боја се обично безбојни или бели. Понекогаш можат да бидат црвени, розови, зелени, кафеави. Сјајноста им е стаклеста, седефна или земјеста. Тврдината е помеѓу $3\frac{1}{2}$ и $5\frac{1}{2}$, а густината е од 2.0 до 2.5.

Според експерименталните податоци, зеолитите се образуваат како метастабилни фази во полето на стабилност на фелдспатите и кварцот, а како стабилни фази се фиксираат надвор од тоа поле во температурен интервал од 100° до 250°C . Во седиментните карпи можат да се формираат и при обична температура. Можат да се образуваат и во подоцните етапи на пегматитскиот процес и во контактно-метасоматските наоѓалишта. Редовно се појавуваат во шуплините на вулканските карпи во асоцијација со калцит, доломит, лискун и кварц. Тие може да бидат и продукт на хидротермална алтерација на други тектосиликати. Во морските или езерските средини настануваат со девитрификација на вулканско стакло и алтерација на плагиокласите кои се наоѓаат во туфовите и вулканската пепел. Поради тоа, тие често може да се најдат во бентонитите.

Табела 2. Видови на зеолити
Table 2. Type of zeolites

Група на натролит	Група на хојландит	Група на морденит	Група на аналцим	Група на стилбит	Група на жизмондин
Натролит Паранатролит Паулингит Гонардит Мезолит Сколецит Томсонит Офретит	Клиноптилолит Хојландит Морденит Мазит Лаумонтик Мерлиноит	Морденит Ерионит Офретит Фериерит Дакиардит	Аналцим Ваиракит Полуцит Фожазит Белбергит Паулингит	Стилбит Стелерит Гускрикит Барерит Епистилбит Југаваралит Коулсит	Жизмондин Гобинсит Гаронит Партеит Гмелинит Амицит Госекрекит
Група на хабазит	Група на хармотом	Група на брустерит	Група на мацит	Група на ломонтит	
Хабазит Гмелинит Левин Вилхендерсонит Едингтонит	Хармотом Филипсит Монтесомаит	Брустерит	Мацит Перлиалит	Ломонтит	

2.3.1. ПРИМЕНА НА ЗЕОЛИТИТЕ

Големата употреба на зеолитите произлегува од нивните посебни својства:

- може да делуваат со вода и да се изврши адсорпција или да се реализира јонска размена;
- може селективно да ги адсорбираат јоните кои се вклопуваат во шуплините во нивните структури (молекуларни сита);
- може да се одржат во големи молекули и да помогнат при раскинувањето во помали парчиња (каталитичко пукање).

Примената на зеолитите е голема при прочистување на отпадните води од тешки метали како резултат на својствата на зеолитите за јонска размена и адсорпција. Покрај тоа, зеолитите се користат како омекнувачи на вода. Се користат и за отстранување на радиоактивниот стронциум-90 (Sr^{90}) и цезиум-137 (Cs^{137}) од радиоактивен отпаден раствор со поминување преку природен зеолит, клиноптилолит. Исто така, се користат и за пречистување на радиоактивен отпад. Покрај тоа, клиноптилолитот се користи за чистење на амониумни јони (NH_4^+) од канализациони и земјоделски отпадни води.

Сулфур диоксидот (SO_2) е загадувач кој се создава при согорување на високосулфурен јаглен. Тој е една од главните причини за киселите дождови. Природните зеолити сè уште се најефикасни филтри за адсорпција на сулфур

диоксидот од отпадните гасови. За подобрување на квалитетот на воздухот, зеолитите може да се користат за чистење на гасовите од електроцентралите, кои горат високосулфурен јаглен.

Во индустријата најчесто се користат синтетички зеолити со голема чистота, кои имаат поголеми шуплини од природните зеолити. Овие поголеми шуплини овозможуваат синтетичките зеолити да можат да адсорбираат молекули какви што природните зеолити не можат. Некои зеолити се користат како молекуларни сита за отстранување на вода и азотни нечистотии од природниот гас. Поради нивната способност да делуваат со органски молекули, зеолитите се важни во рафинирањето и прочистувањето на природниот гас и нафтените хемикалии.

Други фактори коишто го прават зеолитот атрактивна алтернатива за третирање на руднички води се: ниската цена (Heping Cui, 2006) имаат поволен капацитет за јонска размена (CEC)(Yuan, 1999), добра селективност за катјоните (Malliou, 1994), голема површина поради порозната структура (Alvarez-Ayuso, 2003), дејствуваат како молекуларни сита па може да се модифицираат за да им се зголеми ефикасноста (Sprynsky M. B., 2006). Зеолитите имаат структурна стабилност, дури и во кисели услови, па лесно може да се регенерираат со мал ефект врз нивната структура и адсорпционен капацитет.

Зеолитите може да неутрализираат кисели раствори, а тоа се постигнува преку размена на H^+ јоните од растворот со заменливите катјони во зеолитната структура (Leinonen, 2001).

Поради овие атрактивни карактеристики има сè поголем интерес во адсорбирање на тешки метали од раствор користејќи природен зеолит. Голем број истражувачи ја покажале можноста за користење природен зеолит за адсорбирање на тешките метали во различни експериментални услови, како температура, pH, концентрација и брзина на мешање (Inglezakis et al., 2003, M.J. Zamzow, 1990, E. Erdem, 2004 и Cincotti, 2006). Сепак, третманот на вистинска отпадни руднички води не доби многу внимание (Heping Cui, 2006 и Moreno, 2001).

3. ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Ова истражување е насочено кон испитување на можностите за примена на природните сировини како што се: природен зеолит (клиноптиолит 90-94%), зеолитизиран туф (стилбит 27%) и опализиран туф за отстранување на тешките метали (Pb, Zn, Mn и Cu) од отпадни руднички води.

Со цел да се одреди максималниот капацитет на клиноптилолитот и стилбитот за отстранување на тешките метали и да се определат серии на селективност за соодветните катјони, испитувана е хемиската рамнотежа.

Испитувањето на кинетиката ќе се изврши за да се оцени соодветноста на клиноптилолитот и стилбитот како потенцијални атсорбенти во отстранувањето на веќе наброените тешки метали од воден раствор. Со испитувањето на кинетиката ќе се открие природата на основните механизми за движењето на јоните кои придонесуваат за брзината на реакцијата. Бидејќи брзината на атсорпцијата е комплексна функција од повеќе фактори, во ова испитување ќе бидат анализирани некои од нив за да се добијат информации за ефектите на истите врз процесот на атсорпција.

За да се разбере механизмот со кој се врши отстранувањето на тешките метали од страна на клиноптилолитот и стилбитот и да се определи најбавниот чекор на реакцијата, преку кој би се определила вкупната брзина на реакцијата за атсорпција на тешките метали преку определувањето на коефициентот на дифузија во внатрешноста на честичката и коефициентот на протокот на масата помеѓу флуидот и надворешната површина на честичката, ќе се моделираат добиените резултати од кинетиката на атсорпција.

4. МЕТОДИ НА НАУЧНОИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА

Во ова поглавје детално се опишани методите и материјалите што се користени при испитувањето на можностите за примена на природните сировини, како што се: природен зеолит (клиноптиолит 90-94%), зеолитизиран туф (стилбит 27%) и опализиран туф за отстранување на тешките метали: Pb, Zn, Mn и Cu, како од синтетички подготвени раствори, така и од отпадни руднички води.

За испитување на карактеристиките на користените природни сировини се користени следниве методи: електронски микроскоп за оптичко скенирање, енергетско дисперзивен спектрометар и x-гау дифракција, а за испитување на содржината на тешки метали во растворот, пред и по третманот, е користен атомско-емисионен спектрометар со индуктивно спрегната плазма.

Во ова поглавје се објаснети и користените модели за интерполација на добиените резултати.

4.1. КОРИСТЕНИ МАТЕРИЈАЛИ

4.1.1. АТСОРБЕНТ

Како атсорбенти се користени природните сировини, како што се: природен зеолит (клиноптиолит 90-94%) од Карџали, Р. Бугарија, зеолитизиран туф (стилбит 27%) од Ветуница, Р. Македонија, и опализиран туф од Чешиново, Стрмош. Крупноста на сите природни сировини што се користени за ова истражување е 0.8-2.5 mm.

4.1.2. АТСОРБАТ

За да се постигне целта поставена за ова истражување, испитувањата се вршени на синтетички подготвени раствори со различна концентрација поединечно за секој од испитуваните тешки метали - еднокомпонентни раствори, како и синтетички раствори во кои се присутни различни концентрации од сите испитувани метали - мултикомпонентни раствори.

Испитувани тешки метали се: бакар Cu, цинк Zn, манган Mn и олово Pb.

Растворите се подготвувани со растворање на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ во 1000 ml редестилирана вода. Потребните почетни

концентрации на метални јони во растворот се: 5, 25, 50, 200 и 400 mg/l. Почетната pH вредност на растворите е приспособена на 2.5, 3.5 и 4.5 ± 0.02 користејќи 2% раствор на сулфурна киселина. PH вредноста на растворите е контролирана со помош на 210 Microprocessor pH Meter. HCl е користена за чистење на сите садови што се користени за да се отстранат металите коишто може да се најдат на нивните површини.

Експериментите се изведени во стаклени чаши со користење на магнетна мешалка од типот VMS-C10, VWR Advancer. Брзината на мешање е 400 rpm.

4.2. ЕЛЕКТРОНСКИ МИКРОСКОП ЗА ОПТИЧКО СКЕНИРАЊЕ (SEM)

Електронскиот микроскоп за оптичко скенирање VEGA3 LMU, кој постигнува резолуција до 2-3 nm е користен за набљудување на површината на примерокот. Овој модел на електронски микроскоп може да работи во услови на низок и висок вакуум, а како извор на електрони користи Волфрамова катода. Покрај детекторите за секундарни електрони и повратните електрони, со кои се опремени скоро сите електронски микроскопи, овој микроскоп е опремен и со современ енергетско-дисперзивен спектрометар (EDS).

4.3. ЕНЕРГЕТСКО-ДИСПЕРЗИВЕН СПЕКТРОМЕТАР (EDS)

EDS е аналитичка техника што се користи за идентификување на елементарен состав на примерок врз основа на емисијата на карактеристични X-зраци од примерокот кога е подложен на високоенергетски зрак од наелектризирани честички, како што се електрони или протони.

Во склоп на електронскиот микроскоп за оптичко скенирање VEGA3 LMU, EDS е поврзан со INCA 250 EDS софтвер. Може да детектира елементи од Be до Pu, максимална резолуција 125 eV (мерена согласно со ISO 15632:2002). Електронскиот микроскоп ни дава зголемена слика од 2 до 1 000 000 пати.

4.4. X – RAY ДИФРАКЦИЈА

Околу 95% од сите цврсти материјали може да бидат опишани како кристални. Кога X-зраците имаат интеракција со кристалната супстанција се формира карактеристичен дифракционен модел. Во 1919 година А. W. Hull напишал труд со наслов „Нов метод на хемиска анализа“. Во него тој истакнува дека „...секоја кристална супстанција дава модел; истата супстанција секогаш дава ист модел и во смеса на супстанции секоја произведува свој модел независно од другите“.

Затоа, дифракцијата со X-зраци на чиста супстанција е како отпечаток од прст на супстанцијата. Дифракцијата со X-зраци (XRD) е така совршено приспособена за карактеризација на хетерогени цврсти мешавини за утврдување на релативно изобилство на кристални соединенија.

X-Ray Diffractometer 6100 од Shimadzu е користен за да се испита минералошката структура на примероците на природниот зеолит. Оваа техника се базира на набљудување на расејувањето на интензитетот на X-зраците коишто удираат на примерок. Добиените податоци од дифракцијата се споредуваат со базата на податоци одржувана од страна на International Centre for Diffraction Data, со цел да се идентификуваат примероците.

4.5. ИНДУКТИВНО СПРЕГНАТА ПЛАЗМА - АТОМСКА ЕМИСИОНА СПЕКТРОМЕТРИЈА - ICP-AES

Атомско-емисионен спектрометар со индуктивно спрегната плазма, AES-ICP, Agilent и Liberty 110, Varian се користени за испитување на хемискиот состав на растворите пред и по третманот.

Индуктивно спрегната плазма - атомска емисиона спектрометрија (ICP-AES) (Елизабета, 2012) овозможува брза и прецизна обработка на податоци, со можност за мониторинг до 50 елементи истовремено и детектирање на елементи во траги. ICP-AES техниката нашироко се смета како најголема мултилатерална аналитичка техника во хемиските лаборатории.

Растворот со анализот се внесува во плазмата во вид на аеросол распрскан во аргон. Во плазмата (јонизиран аргон) се произведува температура блиска до 7000°C, која термички ги возбуждува надворешните електронски

обвивки на елементите во примерокот. При враќањето во основната стабилна состојба, емитираната светлина од присутните елементи се разложува на составните бранови должини од страна на повеќеканален оптички спектометар. Фотозасилувачкиот цилиндар го мери интензитетот на светлината за секоја посебна бранова должина, а подоцнежната нивна споредба со референтни примероци го овозможува одредувањето на концентрацијата на присутните елементи во растворот.

4.6. ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ГУСТИНА И ПОРОЗНОСТ

Правата густината на зеолитот е пресметана со користење на пикнометар, според формулата:

$$\rho_t = \frac{G_a}{G_1 + G_a - G_2} \quad (12)$$

каде што се: G_1 - тежина на пикнометарот со вода, (g), G_2 - тежина на пикнометарот со вода и проба, (g) и G_a - тежина на пробата, (g).

Одредувањето на волуменската густина е направено на наједноставниот начин со мензура со вода. Волуменската густината се пресметува според формулата:

$$\rho_v = \frac{G}{V} \quad (13)$$

каде што се: G - тежина на парчето во воздушно сува состојба, (g) и V - волумен на парчето, односно количество на истисната вода, (cm³).

Ако на истата суровина се одредат правата и волуменската густина, од добиените податоци може да се пресмета порозноста на суровината:

$$\varepsilon_p = \frac{\rho_t - \rho_v}{\rho_t} \quad (14)$$

каде што се: ε_p - порозност на суровината, ρ_t - права густина и ρ_v - волуменска густина.

4.7. ИСПИТУВАЊЕ НА ХЕМИСКАТА РАМНОТЕЖА

Атсорпцијата е под влијание на природата на растворот во кој контаминантот е дисперзиран, молекуларната големина и поларност на атсорбатот и видот на атсорбентот. Оттука, важно е да може да се поврзе количината на атсорбирани тешки метали како контаминатори од растворот со количината на атсорбент којшто е потребен за намалување на тешките метали во растворот на задоволително ниво (Taenzana, 2011).

Истражувањето за хемиска рамнотежа, главно, се состои од определување на капацитетот на атсорпција на даден материјал. Важно е да го определиме потенцијалот на материјалите, како од економска, така и од комерцијална остварливост на атсорбирањето.

4.7.1. РАМНОТЕЖНИ ИЗОТЕРМИ

Претставувањето на количината на атсорбираните тешки метали од растворот на единица маса од атсорбентот како функција на рамнотежата на концентрацијата во најголем дел од растворот при константна температура претставува атсорпциона изотерма.

Поточно, атсорпционата рамнотежа ги поврзува q_e и C_e . Рамнотежата е функција на температурата. Затоа, атсорпционата рамнотежа поврзана со одредена температура се нарекува атсорпциона изотерма (ARMENANTE-NJIT):

$$q_e = f(C_e) \quad (15)$$

каде што:

q_e – количина на атсорбиран атсорбат (атсорбирани тешки метали) на единица маса на атсорбент при рамнотежа, (mg/g);

C_e – концентрација на атсорбат (тешки метали) во растворот при рамнотежа, (mg/l) или (g/dm³).

Балансот на масата на атсорбатот се изразува со:

$$V(C_0 - C_e) = m(q_e - q_0) \quad (16)$$

каде што:

C_0 – почетна концентрација на атсорбатот во растворот, (mg/l);

q_0 – почетна количина на атсорбат на единица маса на атсорбент, (mg/g);

m – маса на атсорбентот, (g);

V – волумен на растворот, (l).

Најчесто $q_0 = 0$ од што следи:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, (\text{mg/g}) \quad (17)$$

Моделите на адсорпционите изотерми може да се сметаат како репер за оценување на карактеристичните можности на адсорбентот. Анализата на изотермите е важна со цел да се развие равенка којашто точно ќе го прикажува резултатот и ќе може да биде користена за дизајнирање (Taenzana, 2011).

За повеќе случаи при третман на отпадна вода функцијата $q_e = f(C_e)$ ја зазема формата на една од следните изотерми:

- Ленгмирова (Langmuir) изотерма;
- Brauner-Emmet-Teller (BET) изотерма;
- Фројндлихова (Freundlich) изотерма.

Во ова испитување се користат Ленгмирови и Фројндлихови адсорпциони изотерми, бидејќи тие се најмногу користени математички модели што се должи на нивната едноставност и можноста да се опишат податоците за хемиската рамнотежа во широк спектар на концентрација (J. Peric, 2004).

4.7.1.1. Ленгмирови адсорпциони изотерми

Моделот на Langmuir (Ленгмир) првично е развиен за адсорпција на гасови врз цврсти материји и се базира врз претпоставката дека адсорпција се случува на локализирани места без интеракцијата помеѓу молекулите на адсорбатот (Langmuir, 1918). Максимална адсорпција се случува кога површината е покриена со мономолекуларен слој на адсорбат. За адсорпција на раствор од раствор Ленгмировата изотерма може да биде запишана како што следува:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (18)$$

$$q_e = \frac{m_s}{m} = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (19)$$

Каде што:

q_e - количина на адсорбат на единица маса на адсорбент при рамнотежа, (mg/g);

q_m - количина на адсорбат од растворот по единица маса на адсорбентот што одговара на целосна покриеност на достапни места (mg/g);

C_0 - почетна концентрација на адсорбатот во растворот, (mg/l);

C_e - концентрација на адсорбатот при рамнотежа, (mg/l) или (g/dm³);

V - волуменот на растворот во кој се јавува адсорпцијата, (l);

m_s - масата на растворениот атсорбат, (mg);

m - масата на атсорбентот, (g);

k_l - Ленгмиров атсорпционен коефициент, оваа константа е поврзана со афинитетот помеѓу атсорбентот и растворот (l/mg).

Голем број на претпоставки се направени во развојот на Ленгмировата атсорпциона изотерма, вклучувајќи ги (Richardson, 2002):

- мономолекуларно слојно покривање на атсорбентната површина;
- нема интеракции помеѓу соседните молекули на атсорбентната површина;
- енергијата на атсорпција е иста на целата површина на атсорбентот и секое атсорпционо место располага само со една молекула од атсорбатот;
- молекули се атсорбираат на постојани места и не се поместуваат по површината.

За системот цврсто-течно линеарната форма на изотерма може да се изрази со равенката:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (20)$$

Односот помеѓу C_e и $\frac{C_e}{q_e}$ го прикажуваме графички и треба да се добие права линија. Од наклонот се отчитува вредноста за $\frac{1}{q_m}$, додека од правата со пресек кај нулата ја добиваме вредноста $\frac{1}{k_l q_m}$. Од овде ги пресметуваме и добиваме вредностите за k_l и q_m .

Основните карактеристики на параметарот на Ленгмировата изотерма може да се користат за да се предвиди афинитет помеѓу сорбатот и сорбентот, користејќи бездимензионална константа наречена фактор на поделба или параметар на рамнотежа (R_L), која најчесто е дефинирана со:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_l C_0} \quad (21)$$

каде што C_0 е највисоката почетна концентрација на тешки метали (mg/l) и k_l е Ленгмировата константа која ја покажува природата на атсорпцијата. Вредноста за R_L го покажува видот на атсорпционата изотерма која може да биде непогодна доколку $R_L > 0$, линеарна за $R_L = 1$, погодна за $0 < R_L < 1$ или неповратна ако $R_L = 0$ (Desta, 2013 и Silvio Roberto Taffarel, 2009).

Постојат голем број истражувачи кои успешно ја користат Ленгмировата атсорпциона изотерма за моделирање на нивните податоци за отстранување на

тешките метали од растворот, користејќи природен зеолит, вклучувајќи ги: Gunay et al. 2007, Sprynsky et al. 2009, Motsi, 2010 и Erdem et al. 2004.

4.7.1.2. Фројндлихови адсорпциони изотерми

Најчесто користена емпириска изотерма е Фројндлиховата адсорпциона изотерма, која ја опишува рамнотежата на хетерогени површини и дава доста добри резултати, особено тогаш кога адсорпцијата се врши на површината на тврди адсорбенти. Во математичкиот модел се претпоставува дека енергијата на адсорпција не е еднаква за сите адсорпциони места (за разлика од Langmuir изотермата), оттука изотермата дава простор за полимолекуларно слојна адсорпција.

Во зависност од тоа дали адсорпцијата се врши од гасна фаза или од раствор, Фројндлиховата изотерма се пишува во формата

$$q_e = k_f P^{1/n} \text{ или } q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (22)$$

каде што:

P и C_e се, соодветно, притисокот на гасот, односно концентрацијата на адсорбатот при рамнотежа, (mg/l) или (g/dm³);

q_e - количина на адсорбат на единица маса на адсорбент при рамнотежа, (mg/g).

k_f и n се константни величини што треба емпириски да се определат, а зависат од природата на адсорбентот и адсорбатот, како и од температурата. k_f (mg/g) е показател за капацитетот на адсорпција, додека n (g/l) е поврзана со интензитетот на адсорпцијата или поврзувачка сила.

Адсорпцијата во овој случај е изразена со количеството, волуменот или масата на адсорбатот што е адсорбирана од страна на единица маса адсорбент. Равенките на Фројндлиховата адсорпциона изотерма обично се употребуваат во логаритамски вид што овозможува лесно изнаоѓање на вредностите на константите k_f и n (Шоптрајанов, 1979). Во ваков случај се добива

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (23)$$

и вредностите на k_f и n може да се добијат нумерички или графички со прикажување на односот помеѓу $\log C_e$ и $\log q_e$. Од добиената права со пресек кај нулата ја добиваме вредноста $\log k_f$, а наклонот на правата ја дава вредноста

за $\frac{1}{n}$ што претставува фактор на хетерогеност. Вредностите на $1/n \ll 1$ укажуваат на хетерогени адсорбенти, додека вредностите поблиски до 1 па и 1 укажуваат на материјал со релативно хомогени сврзувачки места (Papageorgiou, 2006). Природниот зеолит треба да е хетероген адсорбент поради неговата порозна природа.

Додека, пак, вредноста за n го покажува степенот на нелинеарност помеѓу концентрацијата на растворот и адсорпцијата како што следи: ако $n = 1$, тогаш адсорпцијата е линеарна, ако пак $n < 1$, тогаш адсорпцијата е хемиски процес и ако $n > 1$, тогаш адсорпцијата е физички процес (Desta, 2013).

4.8. ИСПИТУВАЊЕ НА КИНЕТИКАТА

Испитувањето на кинетиката е важно бидејќи преку кинетиката се обезбедуваат информации за процесот на динамиката, а тоа се брзината на адсорпцијата, времето на задржување и параметрите за проток на масата, како што се: коефициентот на дифузија во внатрешноста на честичката и коефициентот на протокот на масата помеѓу флуидот и надворешната површина на честичката. Овие параметри се од суштинско значење во дизајнот и функционирањето на секоја адсорпциона колона во пречистителните станици. Затоа, испитувањето на кинетиката помага да се оцени соодветноста на каков било материјал како потенцијален адсорбент во отстранувањето на загадувачите од растворот (Connors, 1990). Испитувањето на кинетиката, исто така, може да ја открие природата на различни основни механизми за движењето на јоните кои придонесуваат за брзината на целокупната размена (Motsi, 2010).

Брзината на адсорпцијата е комплексна функција на неколку фактори, а брзината на целокупната реакција може да биде под влијание на одделни или комбинирани ефекти на овие фактори. Примери за такви фактори се: големината на честичките на адсорбентот, почетната рН на растворот, почетната концентрација на растворот, температурата, брзината на мешање во случај на серија експерименти, протокот во колоните и присуството на разменливи катјони.

4.9. МОДЕЛИРАЊЕ НА КИНЕТИКАТА

Моделирањето на кинетиката е спроведено за да се определи најбавниот чекор на реакцијата преку кој би се определила вкупната брзина на реакцијата. Постојат неколку можни чекори коишто ја контролираат брзината на реакцијата. Тие се:

1. движење на тешките метали низ растворот;
2. дифузија во течниот филм околу честичките (филм дифузија);
3. дифузија во честичките, во течноста која се наоѓа во порите и по должината на сидовите на порите на честичките;
4. хемиска интеракција помеѓу јоните на адсорбатот и активните места внатре во честичките на адсорбентот. како и на нивната надворешна површина (јонска размена, сорпција, преципитација во внатрешноста на честичките).

Постојат два можни вида на врска помеѓу молекулите на адсорбентот и адсорбатот (Anatol Malijevsky, 2005):

а) Заемна интеракција, како што се оние кои се меѓу молекулите во течна фаза, ван дер Валсовите сили преовладуваат меѓу молекулите на адсорбентот и адсорбатот. Овој феномен е познат како физичка адсорпција.

б) Постои многу силна, речиси хемиска врска помеѓу атомите на адсорбентот и адсорбатот. Овој феномен се нарекува хемисорпција.

Некои од четирите чекори може поединечно или во некоја комбинација да ја определат брзината на реакцијата. Понекогаш, кога процесот е во поширок размер, движењето низ растворот може да биде чекорот со кој се определува брзината. Кај експерименталните анализи за да се елиминира ефектот од движењето низ растворот се применува брзо мешање, така што движењето низ растворот не може да биде најбавниот чекор со кој би се определила вкупната брзина на реакцијата (Y.S. Ho J. N., 2000).

Последниот чекор може да се претпостави дека се случува брзо, додека вториот и третиот чекор, одделно или во комбинација, се случуваат побавно, па од тука најчесто се определува вкупната брзина на реакцијата.

Овие два чекора ги даваат следните можности (I. A. W. Tan, 2010 и S. Karthikeyan, 2010):

Случај 1: Ако надворешното движење > внатрешното движење, во овој случај брзината е регулирана од дифузијата во честичките.

Случај 2: Ако надворешното движење < внатрешното движење, во овој случај брзината е регулирана од филм дифузијата.

Случај 3: Ако надворешното движење \approx внатрешното движење, во овој случај движењето на јоните на атсорбатот до границата може да не е можно да биде значаен чекор, на тој начин формирањето на течен филм околу честичките на атсорбентот се одвива преку соодветниот градиент на концентрацијата.

Определувањето на вкупната брзина на реакцијата во сорпцијата е неопходна со цел да се дефинираат параметрите за брзината што би се искористиле при дизајнирање.

Постојат неколку кинетички модели коишто може да бидат користени за определување на вкупната брзина на реакцијата на процесите. Во ова истражување се користени следните модели:

- псевдокинетички модел од втор ред;
- моделот на Weber и Morris;
- моделот на Furusawa и Smith.

4.9.1. КОНТРОЛА НА ХЕМИСКАТА РЕАКЦИЈА СО КОРИСТЕЊЕ НА ПСЕВДОКИНЕТИЧКИ МОДЕЛ ОД ВТОР РЕД

Псевдокинетички модел од втор ред се користи за да се испита дали хемиската реакција помеѓу јоните на атсорбатот и активните места внатре во честичките на атсорбентот и на неговата надворешна површина претставува најбавниот чекор од вкупната реакцијата преку кој би се контролирала и определила вкупната брзина на реакцијата.

Експерименталните податоци коишто добро го опишуваат овој модел укажуваат на тоа дека хемиска реакција е вклучена во отстранувањето на атсорбатот од растворот и дека целокупната брзина на процесот на атсорпција е контролирана со хемисорпцијата, која ги вклучува валентните сили преку оддавање или размена на електроните помеѓу сорбентот и сорбатот (Okewale, 2013 и Y.S. Ho G. M., 1999). Псевдокинетички модел од втор ред е даден со формулите (Y.S. Ho G. M., 1999):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (24)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (25)$$

Каде што q_t и q_e се количина на адсорбиран адсорбат на единица тежина на адсорбент (mg/g) за време t и при хемиска рамнотежа, соодветно. k_2 е адсорпциона константа на брзината ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Графиконот t/q наспроти времето (t) треба да дава права линија со наклон $=1/q_e$ и пресек $=1/k_2 \cdot q_e^2$, доколку овој модел е адекватен за експерименталните податоци (Saeedeh Hashemian, 2013).

За да се испита дали брзината на отстранување на адсорбатот од растворот со помош на адсорбент е контролирана со хемиска реакција, односно хемисорпција, неколку услови мора да бидат исполнети. Овие услови се (Motsi, 2010 и Harland, 1994):

- константата на брзината треба да биде константна за сите вредности на почетната концентрација на јоните на адсорбат во растворот;
- константата на брзината треба да не се промени со промена на големината на честичките на адсорбентот;
- константата на брзината понекогаш е зависна од брзината на мешање.

Доколку некој од овие услови не е задоволен, брзината на кинетиката на хемиската реакција не може да биде контролирана од хемисорпцијата, па дури и ако експерименталните податоци успешно се совпаѓаат со псевдокинетичкиот модел од втор ред.

4.9.2. КОНТРОЛА НА ДИФУЗИЈАТА ВО ВНАТРЕШНОСТА НА ЧЕСТИЧКАТА СО КОРИСТЕЊЕ НА МОДЕЛОТ НА WEBER И MORRIS

Брзината на адсорпцијата, десорпцијата и јонската размена на порозните материјали, главно, се смета дека треба да биде контролирана од движењето на масата во мрежата на порите (Motsi, 2010). Затоа, најважниот параметар се порите, односно коефициентот на дифузија во внатрешноста на честичката.

Постојат неколку едноставни модели за определување на коефициентот на дифузија во внатрешноста на честичката. Во ова истражување е користен моделот развиен од Weber и Morris во 1962 година, каде што почетната брзина на внатрешната дифузија е пресметана со линеаризација на кливата $q = f(t^{0.5})$ (Yesim Sag, 2000 и Grégorio Crini).

Теоријата на Weber и Morris (1962) е дека брзината на дифузијата во честичката варира пропорционално со квадратен корен од времето и е изразена како (Clint Sutherland, 2010):

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + c \quad (26)$$

каде што q_t е количина на адсорбиран адсорбат на единица тежина на адсорбентот (mg/g) за време t , k_i е константа на брзината на дифузијата во честичката (mg/g-t^{1/2}).

Според Weber и Morris, ако најбавниот чекор преку кој се определува вкупната брзина на реакцијата е дифузијата во честичката, графиконот q - количина на адсорбиран адсорбат на единица тежина на адсорбентот наспроти $t^{0.5}$ - квадратниот корен од времето на контакт треба да дава права линија која минува низ точките, со пресек еднаков на нула (B.H. Hameed, 2008). Ако графиконот не е целосно линеарен и уште повеќе не поминува низ точките, тогаш внатрешната дифузија не може да биде вклучена како единствен механизам (Itodo A.U., 2010). Константата на брзината на дифузијата во честичката се определува од наклонот на кривата.

Вредноста на пресекот c ни ја дава дебелината на граничниот филм, односно колку е поголема вредноста на пресекот, толку е поголем ефектот на граничниот филм (Okewale, 2013 и Clint Sutherland, 2010).

Ако вредноста на константата на брзината на дифузијата во честичката е мала, тогаш граничниот филм има помало значајно влијание за механизмот на дифузијата што настанува при адсорпцијата (Okewale, 2013). Отстапувањето на правата од точките може да се должи на разликата во брзината на движењето на масата во почетната и крајната фаза од адсорпцијата.

4.9.3. КОНТРОЛА НА ФИЛМ ДИФУЗИЈАТА СО КОРИСТЕЊЕ НА МОДЕЛОТ НА FURUSAWA И SMITH

Брзината на филм дифузијата може да се определи со користење на методот предложен од Furusawa и Smith во 1973 година (Yesim Sag, 2000, Motsi, 2010 и Grégorio Crini).

За отпорот на филм дифузијата се зема дека е движењето на адсорбатот низ граничниот слој околу површината на адсорбентот.

При добро мешање, концентрацијата на атсорбатот - C_t и концентрацијата на честичките на атсорбентот - m_s во растворот се речиси еднакви. Промената кај концентрацијата на атсорбатот со текот на времето е поврзана со коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површина на честичката преку равенката на Furusawa и Smith:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_s S_s (C_t - C_s) \quad (27)$$

$$C_t = C_0 \quad (t = 0) \quad (28)$$

Каде што k_s е коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површина на честичката (cm/s), S_s е надворешната површина на честичката на атсорбентот на единица волумен на флуидот (cm⁻¹), C_s е концентрацијата во течноста на надворешната површина на честичката и C_0 е почетната концентрација на растворот.

Кога отпорот на дифузијата во честичката се претпоставува дека е занемарлив, рамнотежните изотерми се со линеарна форма ($q = KC_l$),

$$m_s \frac{dq}{dt} = k_s S_s (C_t - C_s) \quad (29)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_l \frac{dC_s}{dt} \quad (30)$$

Каде што m_s е масата на честичката на атсорбентот на единица волумен (g/l). Furusawa and Smith ги решиле овие равенки со почетни услови $q = 0$ при $t=0$ и аналитички добиле:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+m_s k_l} + \frac{m_s k_l}{1+m_s k_l} \exp\left[-\frac{1+m_s k_l}{m_s k_l} k_s S_s t\right] \quad (31)$$

Каде што k_l е Langmuir атсорпционата рамнотежна константа (l/g) и q е количина на атсорбиран атсорбат на атсорбентот (mg/g).

Добиената равенка е применлива за $t=0$ сè додека влијанието на дифузијата во честичката сè уште не влијае на резултатот и додека изотермата не стане линеарна како $t \rightarrow 0$.

Така графиконот $\ln[(C_t/C_0) - (1/(1+m_s k_l))]$ наспроти t треба да дава права линија на $t = 0$. Од почетниот градиент/наклон, - $[(1+m_s k_l)/(m_s k_l)] k_s S_s$, на правата линија, k_s може да биде определен. Надворешната површина, S_s е добиена од:

$$S_s = \frac{6m_s}{d_p \rho_t (1 - \varepsilon_p)} \quad (32)$$

каде што d_p е дијаметар на честичките на атсорбентот (cm), ρ_t е густина на цврстата фаза (g/cm³) и ε_p е порозност на честичките на атсорбентот.

Со преуредување на добиената равенка, графиконот $\ln[(C_t/C_o) - (1/(1+m_s k_l))]$ наспроти времето t , треба да добиеме права линија. Градиентот од правата линија е $-[(1+m_s k_l)/(m_s k_l)] \cdot k_s S_s$, па коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површината на честичката, k_s од овде може да се одреди.

При добро мешање, граничниот слој околу честичките се намалува, а со тоа се намалува и коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површината на честичката k_s , па оттука дифузијата во честичките е многу поверојатно дека ќе ја определува вкупната брзина на реакцијата (Yesim Sag, 2000).

5. ИСТРАЖУВАЊЕ И РЕЗУЛТАТИ

5.1. ИСТРАЖУВАЊА СО КЛИНОПТИЛОЛИТ

5.1.1. КАРАКТЕРИСТИКИ НА КЛИНОПТИЛОЛИТ

Карактеризацијата на честичките открива информации за физичката и хемиската природа на честичките на природниот зеолит, кои се поврзани со способност да ги отстранат тешки метални јони од растворот.

Еден од користените природни зеолити за ова испитување е зеолитот од видот клиноптилолит 90-94% од Карџали, Р. Бугарија. Во табелите 3 и 4 се дадени хемискиот состав и капацитетот на катјонска размена на клиноптилолитниот примерок.

Табела 3. Хемиски состав на клиноптилолитот
Table 3. Chemical composition of clinoptilolite

Chemical composition/ Хемискиот состав (%)			
SiO ₂	69.68	CaO	2.01
Al ₂ O ₃	11.40	Na ₂ O	0.62
TiO ₂	0.15	K ₂ O	2.90
Fe ₂ O ₃	0.93	H ₂ O	13.24
MgO	0.87	P ₂ O ₅	0.02
MnO	0.08	односот Si/Al	4.0-5.2

Табела 4. Капацитет на катјонска размена
Table 4. Cation exchange capacity

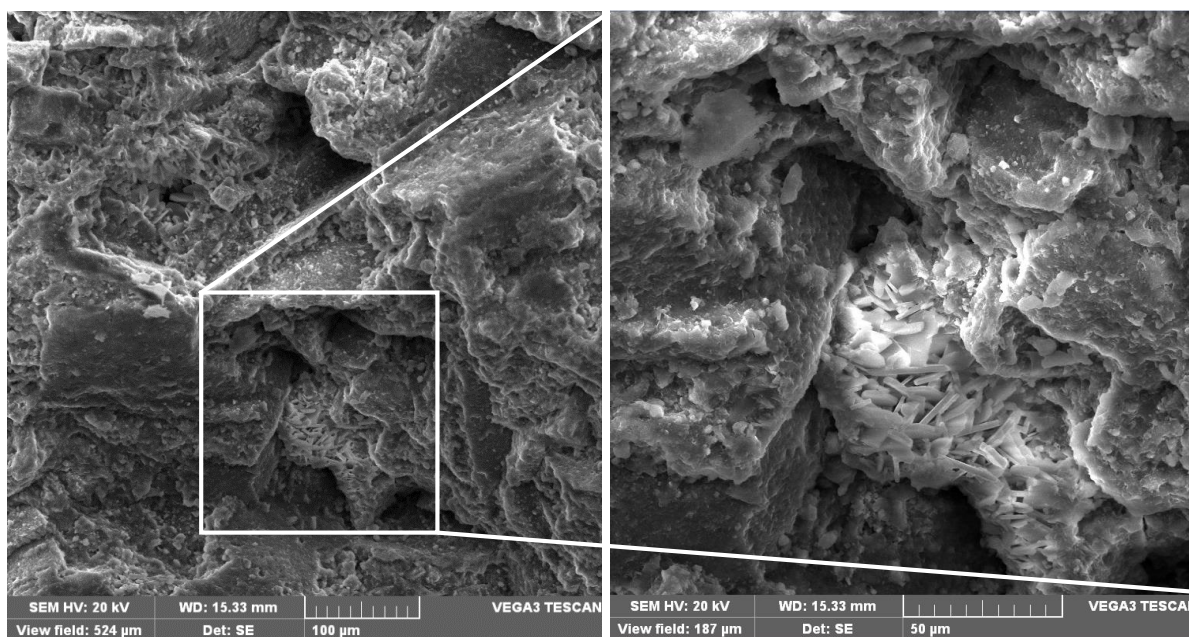
Cation exchange capacity/ Капацитет на катјонска размена	
K ⁺	41 meq/100g
Na ⁺	16.10 meq/100g
Ca ⁺⁺	87.14 meq/100g
Mg ⁺⁺	3.88 meq/100g

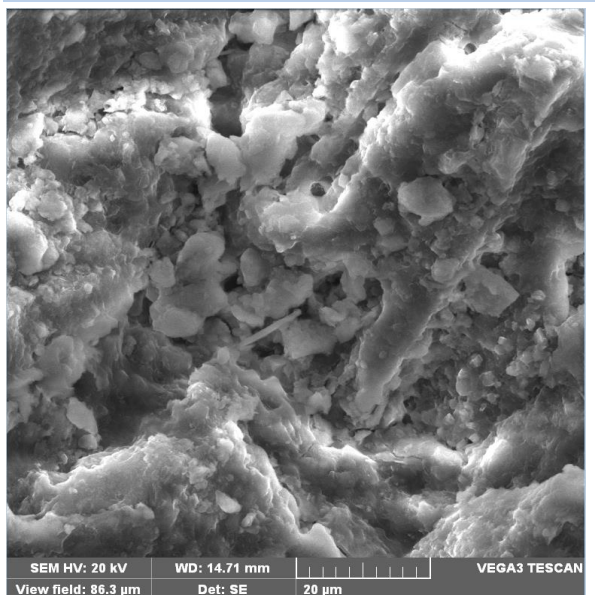
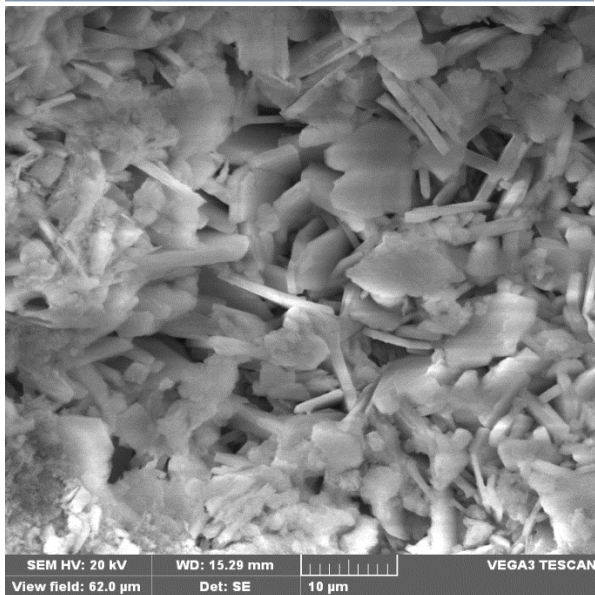
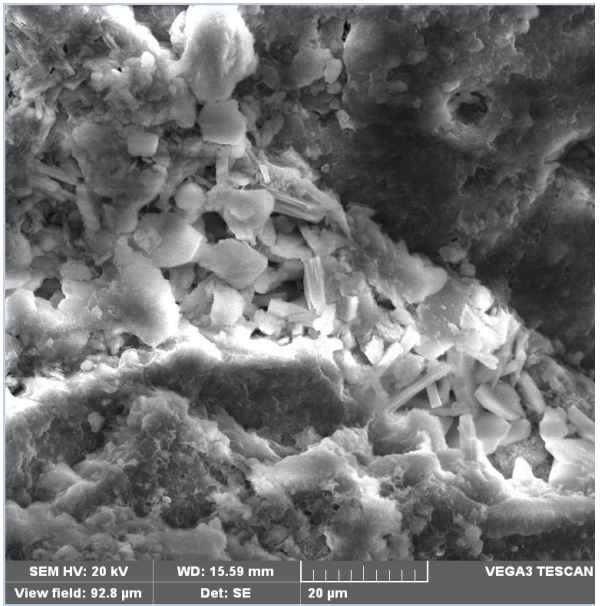
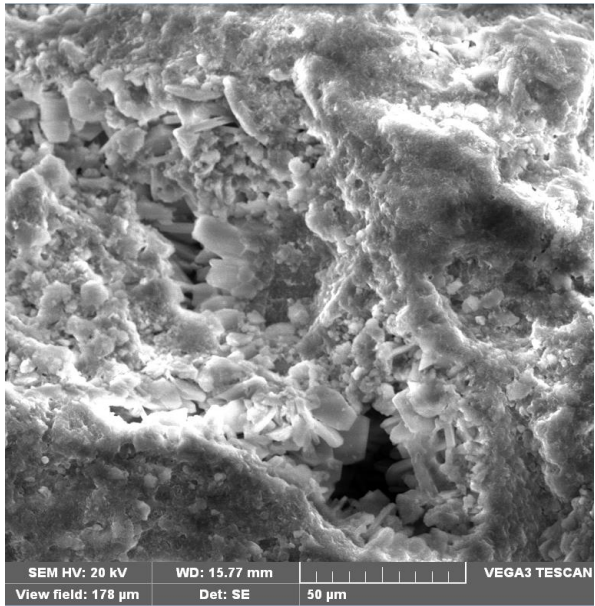
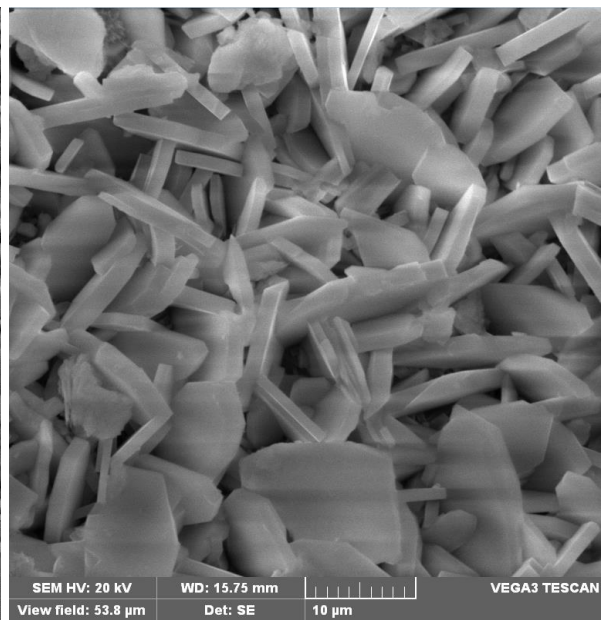
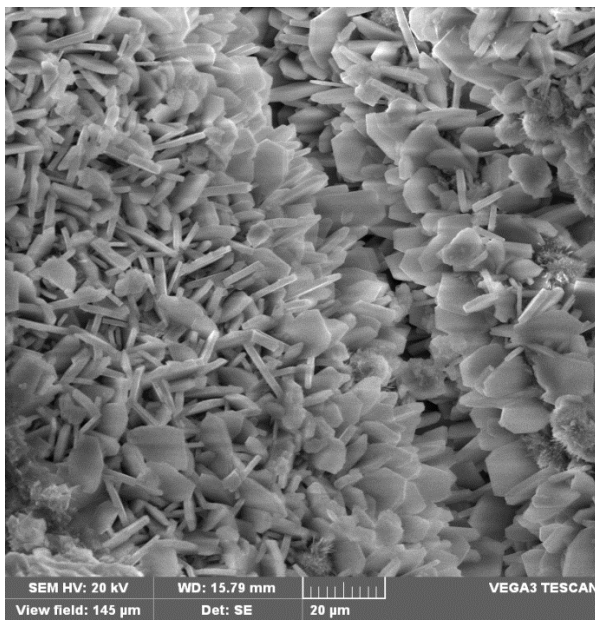
Вкупниот капацитет на катјонска размена се движи од 1,8 до 2,2 meq/g. Добиената права густина на клиноптилолитот е: $\rho_t = 2,307 \text{ g/cm}^3$, а волуменска густина е: $\rho_v = 1.84 \text{ g/cm}^3$. Според нив е пресметана и порозноста на клиноптилолитот и е добиено дека порозноста на клиноптилолитот е $\varepsilon_p = 0,202$ или 20,2%.

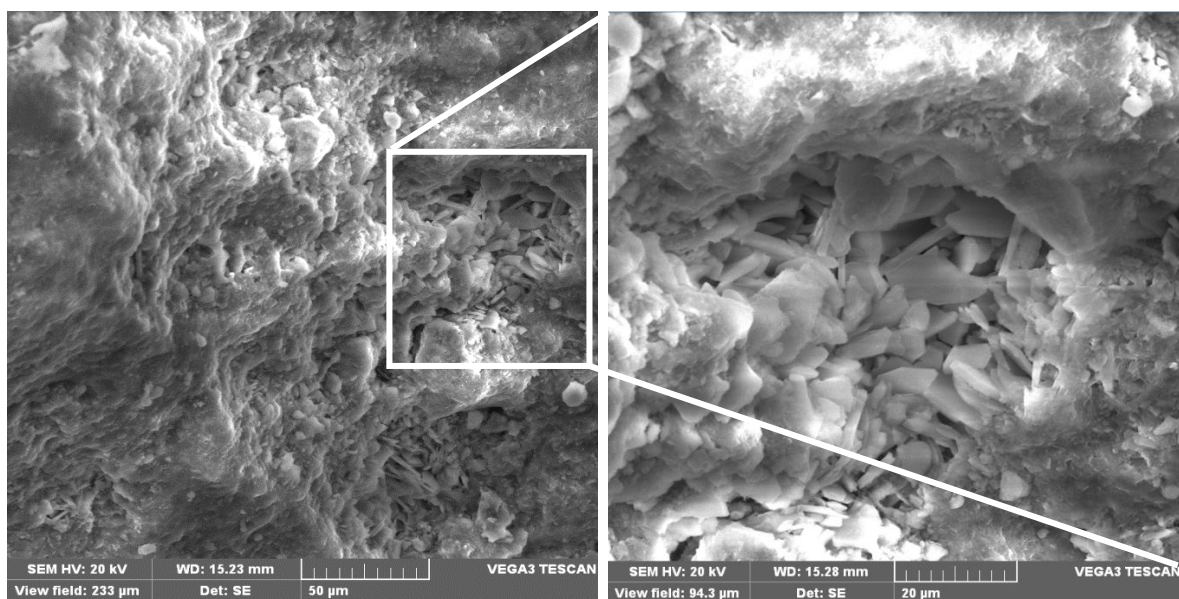
Влагата е максимум 10%, а големината на порите е $0,34 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O/cm}^3$ кристал.

5.1.1.1. Резултати за карактеристиките на клиноптилолитот користејќи VEGA3 LM електронски микроскоп (SEM)

Микрографиите на примероците од природен зеолит се добиени од анализа направена на SEM и се дадени на сл.4. На микрографиите јасно се гледаат голем број макропори во структурата на зеолитот ($1\ \mu\text{m} \leq d_{\text{pore}} \leq 2\ \mu\text{m}$). На микрографиите, исто така, се гледаат добро дефинирани кристали на клиноптилолит; овие структури како „плоча“ се добро дефинирани во примероците, коишто претходно се измиени со дестилирана вода. Измивањето на зеолитот со дестилирана вода ни овозможува отстранување на честички на прашина, несаканиот јалов материјал од површината на зеолитот, оставајќи ја почиста површината и подобро се дефинира кристалната структура.



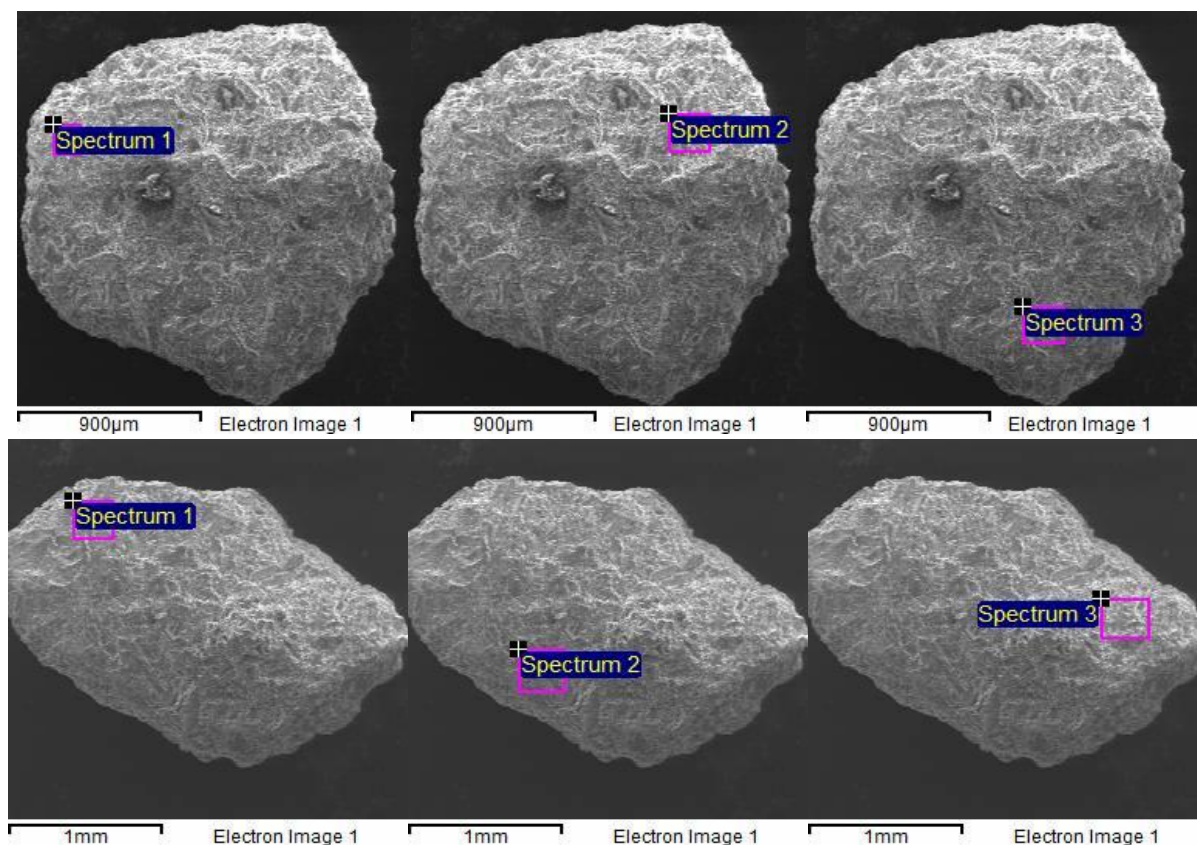


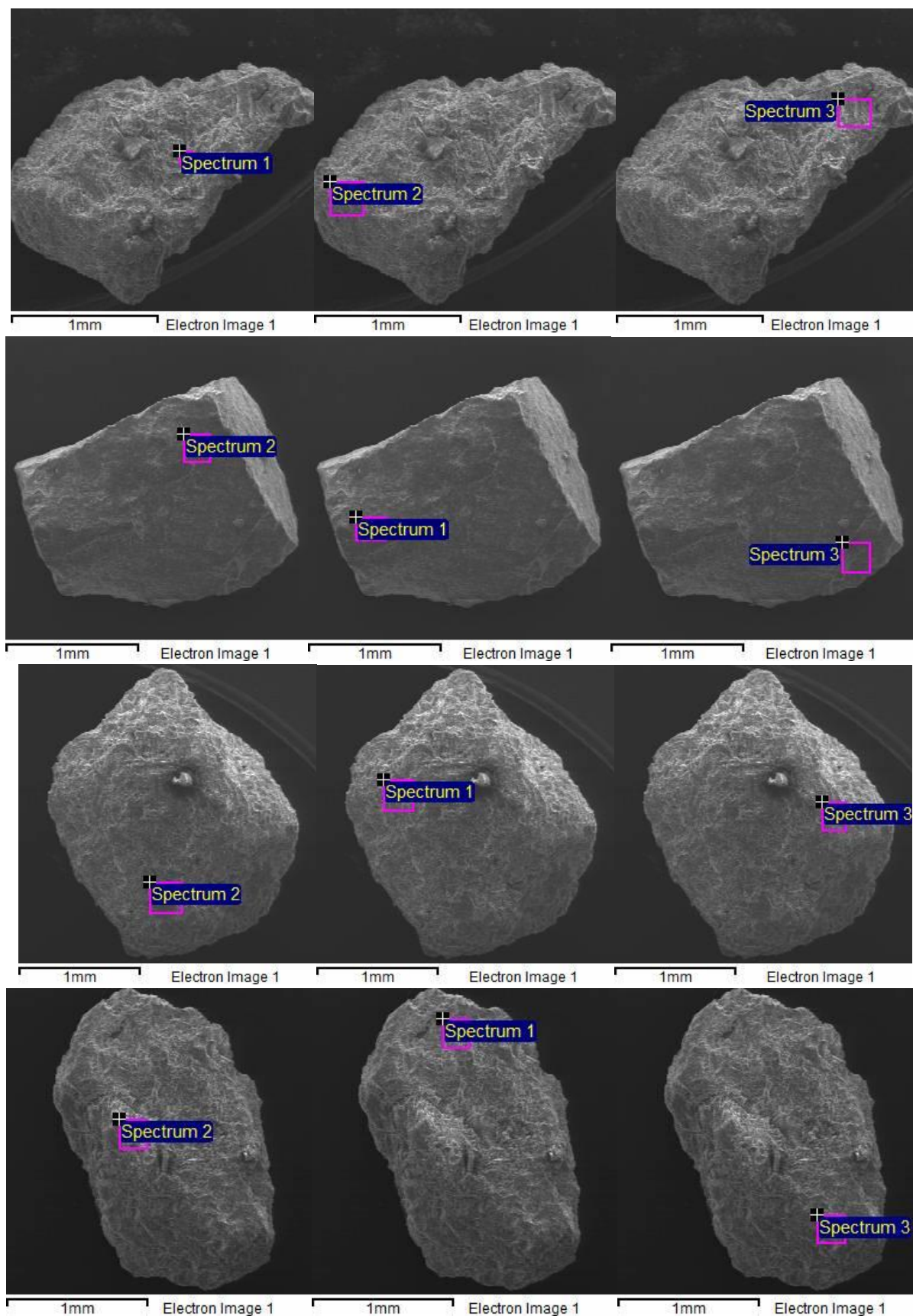


Слика 4. Микрографи на примероци од клиноптилолит
Figure 4. Micrographs of clinoptilolite samples

5.1.1.2. Резултати од енергетско-дисперзивен спектрометар (EDS)

Зракот електрони е пуштен врз три различни делови од секој примерок со цел да се добие поточна анализа. Слика 5 ни покажува кои различни делови на примероците се анализирани и во табела 5 е прикажан нивниот елементарен состав.





Слика 5. Шест примероци од природен зеолит и деловите каде што е извршена анализата

Figure 5. EDS analysis showing the scanning method for clinoptilolite

Табела 5. Елементарен состав на шесте примероци од природен зеолит
Table 5. EDS analysis showing the elemental composition for natural zeolite

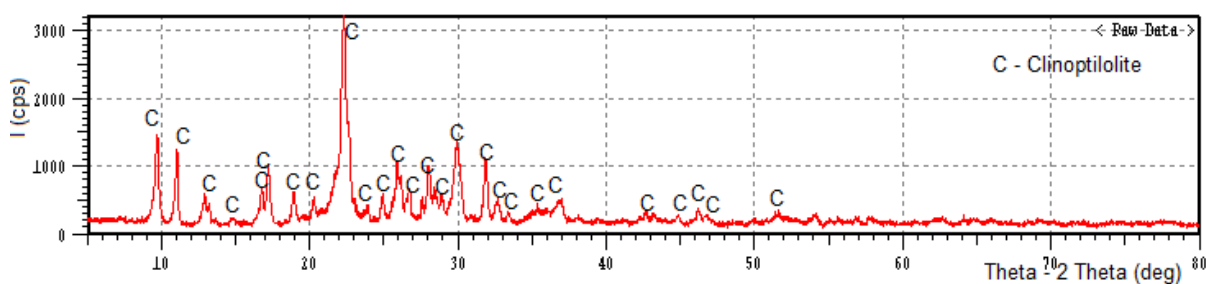
Примерок		O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Total
1	Spectrum 1	60,71	0,39	0,9	4,57	28,66	2,17	1,36	1,24	100
	Spectrum 2	59,98	0,49	0,77	4,71	28,68	2,36	1,76	1,24	99,99
	Spectrum 3	57,92	0,25	0,79	5,09	29,48	2,93	1,86	1,69	100,01
2	Spectrum 1	58,46	0,27	0,72	5,28	29,55	2,73	1,9	1,1	100,01
	Spectrum 2	55,4	0,15	0,66	5,52	31,36	2,96	2,42	1,53	100
	Spectrum 3	58,83	0,3	0,77	5,03	29,47	2,44	1,66	1,5	100
3	Spectrum 1	57,88	0,23	0,4	5,81	30,24	2,57	2,71	0,16	100
	Spectrum 2	59,23	0,36	0,54	5,09	29,13	2,33	1,78	1,54	100
	Spectrum 3	59,51	0,4	0,34	5,3	29,17	2,33	1,59	1,35	99,99
4	Spectrum 1	56.21	0.21	0.44	4.14	35.05	1.77	1.59	0.6	100.01
	Spectrum 2	55.27	0.18	0.49	5.13	34.01	2.3	1.88	0.74	100
	Spectrum 3	54.25	0.58	0.03	6.2	32.65	2.72	2.47	1.09	99.99
5	Spectrum 1	59.02	0.19	0.69	5	30.6	1.9	1.81	0.79	100
	Spectrum 2	58.32	0.09	0.62	4.55	31.11	2.13	1.97	1.22	100.01
	Spectrum 3	53.6	0.15	0.77	5.59	31.94	3	2.66	2.27	99.98
6	Spectrum 1	60.27	0.35	0.54	5.26	28.98	2.08	1.45	1.07	100
	Spectrum 2	58.81	0.39	0.78	5.42	29.74	2.15	1.72	0.99	100
	Spectrum 3	59.42	0.16	0.51	5.26	30.05	2.16	1.47	0.96	99.99
средна вредност		57.95	0.29	0.60	5.16	30.55	2.39	1.89	1.17	100.00
стандардна девијација		2.111	0.132	0.211	0.482	1.836	0.361	0.409	0.465	

Резултатите од EDS анализите ни покажуваат дека доминантни променливи катјониво структурата на природниот зеолит - клиноптилолитна испитуваните примероци се: K⁺ и Ca²⁺.

5.1.1.3. Резултати од испитувањето на XRD

Резултатите добиени од анализите направени на X-Ray Diffractometer 6100 од Shimadzu се споредени со базата на податоци одржувана од страна на International Centre for Diffraction Data, со цел да се идентификуваат примероците.

Резултатите покажуваат дека природниот зеолит содржи најголем процент на клиноптилолит што може да се види на слика 6.



Слика 6. X-Ray дифракција на природен зеолит
Figure 6. X-Ray diffraction of natural zeolite

5.1.2. РЕЗУЛТАТИ ОД ИСПИТУВАЊЕТО НА ХЕМИСКАТА РАМНОТЕЖА

Атсорпцијата е под влијание на природата на растворот во кој контаминантот е дисперзиран, молекуларната големина и поларност на атсорбатот и видот на атсорбентот. Оттука, важно е да може да се поврзе количината на атсорбирани тешки метали како контаминатори од растворот со количината на атсорбент којшто е потребен за намалување на тешките метали во растворот на задоволително ниво (Taenzana, 2011).

Главна цел на истражувањето на хемиската рамнотежа е да се одреди максималниот капацитет на клиноптилолитот за отстранување на бакар, олово, цинк и манган и како резултат на тоа да се направи споредба на селективноста за овие катјони.

Затоа се извршени следните експерименти: 5g клиноптилолит се додава во 100 ml еднокомпонентен раствор на тешки метални јони (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+}), при различна концентрација (5, 25, 50, 200 и 400 mg/l) и при три различни нивоа на pH вредност (2.5, 3.5 и 4.5). Растворот се меша 360 минути со брзина од 400 rpm. Експериментите се изведувани на собна температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Експерименталните податоци се надополнети со конвенционалните математички модели за атсорпција, односно моделите на Freundlich и Langmuir коишто се користат за да се предвидат можностите на атсорпцијата на природниот зеолит.

Резултатите од истражувањето за хемиската рамнотежа за секој катјон се презентирани и дискутирани во овој дел.

5.1.2.1. Отстранување на бакар

Од слика 8 јасно се гледа дека како почетната концентрација на катјоните на тешките метали се зголемува, така и износот на атсорбиран метал по грам на природен зеолит (q_e) се зголемува. Ова, главно, се должи на фактот дека при високи концентрации на метал постои поголем градиент и со тоа се обезбедува потребната движечка сила за металните јони да си го променат местото со разменливите катјони од површината и од внатрешните микropори на природниот зеолит (Abadzic, 2001, ЏАЃИН, 2006 и Motsi, 2010). Сепак, овој тренд на зголемување е валиден сè до точката во која се постигнува максималниот

капацитет на примерокот од природен зеолит за соодветните тешки метал, тоа е неговата сатурациона точка.

Експерименталните податоци добиени од експериментите направени со цел да се испита хемиската рамнотежа се интерполирани со Langmuir и Freundlich атсорпциони изотерми. Вредностите на параметрите за двете изотерми се прикажани во табела 6.

Табела 6. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на бакар од раствор со помош на клиноптилолит
Table 6. Calculated equilibrium adsorption isotherm constants for the uptake of copper from solution by clinoptilolite

pH	Експеримент		Langmuir				Freundlich			
	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_m (mg/g)	k_l (l/mg)	R^2	R_L	k_f (l/mg)	$1/n$	n (g/l)	R^2
2.5	3.712	214.4	3.992	0.0366	0.9645	0.0639	0.2221	0.5458	1.8322	0.9867
3.5	4.688	166.6	5.269	0.0404	0.9243	0.0583	0.3566	0.5247	1.9059	0.7135
4.5	4.406	179.7	5.184	0.0324	0.9288	0.0716	0.2867	0.5615	1.7809	0.6804

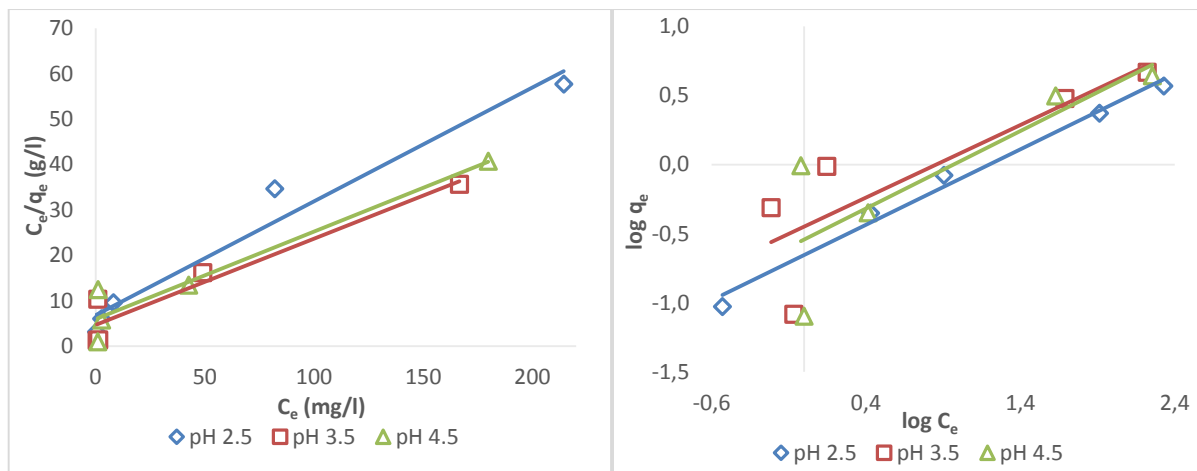
Од табела 6 може да се види дека експерименталните резултати добиени за атсорпција на бакарни јони од раствор при pH вредност од 3.5 и 4.5 подобро се интерполираат со Ленгмировите изотерми отколку со Фројндлиховите изотерми, што се открива од вредностите на коефициентот на корелација R^2 , кои се околу 0,92 според Langmuir и од 0,68 до 0,71 според Freundlich. Совпаѓањето со Ленгмировите изотерми укажува на монослојно покривање на Cu^{2+} врз површината на природниот зеолит или дека слични разменливи јони со еквивалентна концентрација се разменети со Cu^{2+} .

Додека при pH вредност од 2.5 подобра интерполација има со Фројндлиховите изотерми што се гледа од корелациониот коефициент R^2 .

Според Ленгмировата бездимензионална константа, наречена параметар на рамнотежа R_L прикажан во табела 6, може да се види дека атсорпцијата на бакарни јони при различните pH вредности е погодна ($0 < R_L < 1$). Додека, според Фројндлиховиот модел, вредноста на факторот на хетерогеност $1/n$ укажува дека природниот зеолит е хетероген атсорбент што одговара со тврдењето на Parageorgiou, 2006.

Капацитетот на атсорпцијата, главно, се зголемува од pH 2.5-4.5, максималниот капацитет на атсорпција q_m , според моделот Langmuir при pH 3.5 и pH 4.5 е околу 5.3 и 5.2 mg/g, соодветно, а при pH 2.5 е само 4 mg/g. Интерполацијата на

моделите Langmuir и Freundlich со експерименталните резултати од атсорпцијата на бакарот се прикажани графички на сл. 7 и 8.

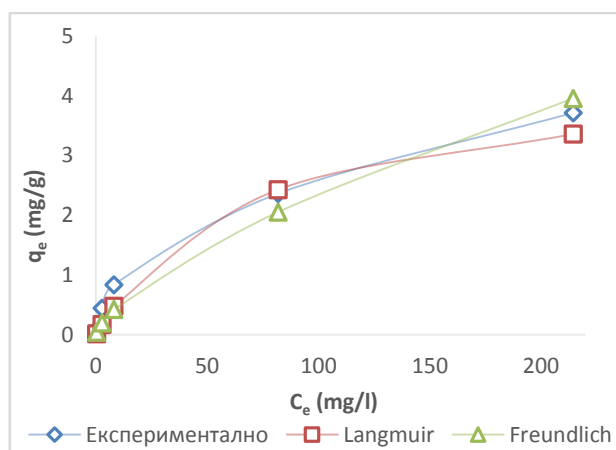


а) б)

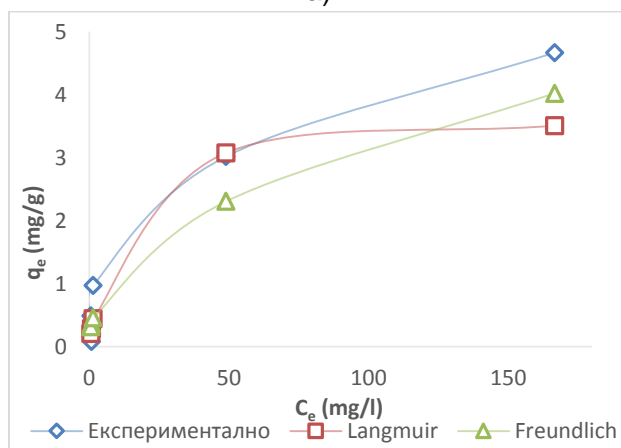
Слика 7. Атсорпциони изотерми на бакар

Figure 7. Adsorption isotherms for copper

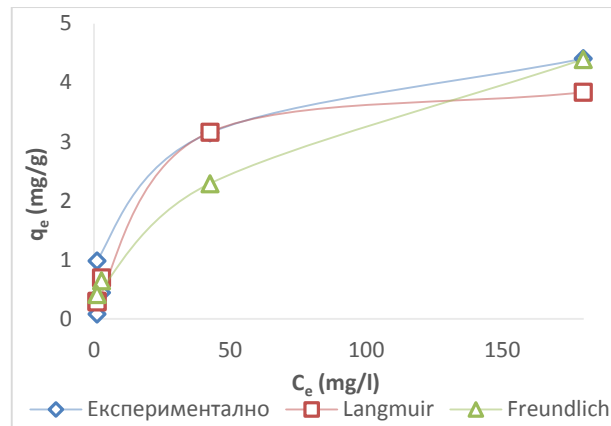
а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми



а)



б)



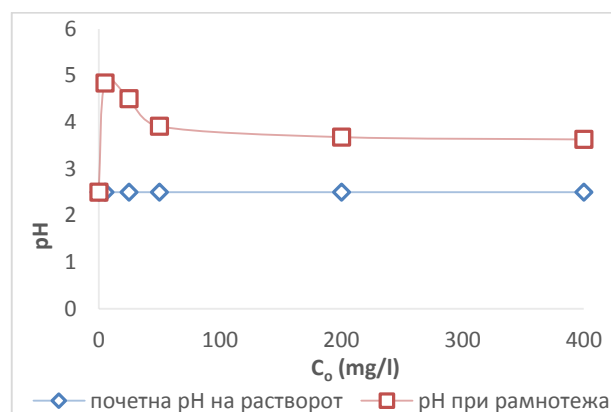
в)

Слика 8. Рамнотежни изотерми за отстранување на бакар од раствор

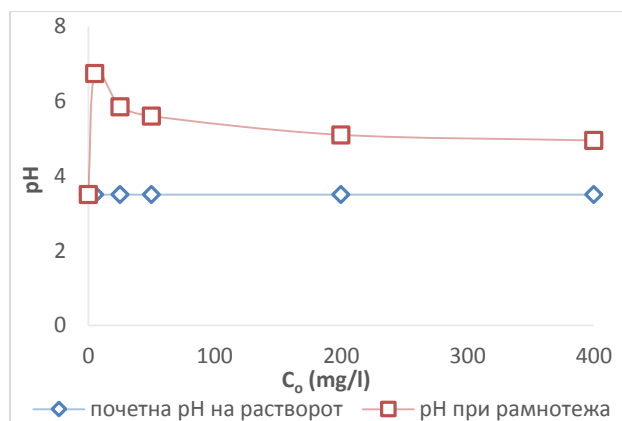
Figure 8. Equilibrium isotherms for the removal of copper from solution

а) pH 2.5 б) pH 3.5 в) pH 4.5

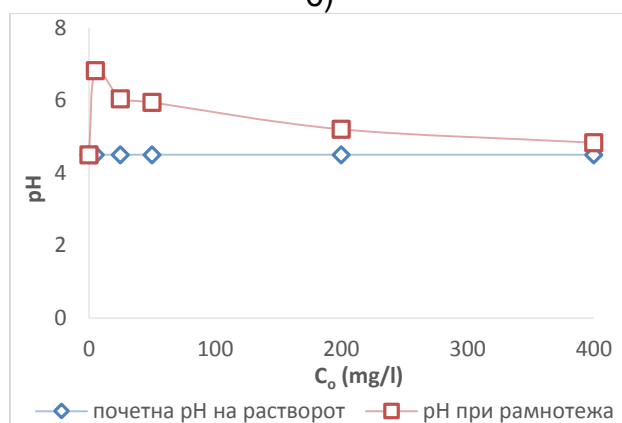
Слика 8 ни ги покажува способностите на атсорпцијата на природниот зеолит за бакар при различна pH вредност. Може да се забележи дека при пораст на pH вредноста се зголемува и атсорпцијата. Ова, главно, се должи на намалувањето на H^+ јоните во концентрација со зголемувањето на pH вредноста од 2.5 до 4.5. H^+ јоните дејствуваат како конкуренти за достапните атсорпциони места на површината на природниот зеолит, па при ниски pH вредности H^+ јоните сè повеќе се концентрирани, и движечка сила на концентрацијата ќе биде атсорбирана во предност на бакарните јони, што резултира со помал капацитет на атсорпција за бакарните јони (Alvarez-Ayuso, 2003).



а)



б)



в)

Слика 9. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации за бакар. Растворите се со различна почетна pH вредност.

Грешката при читањето на pH вредноста е $\pm 0,2$

Figure 9. Equilibrium pH change with respect to various initial copper concentrations.

The initial solutions were at different pH values. Error in pH reading is ± 0.2

а) Почетна pH е 2.5 б) Почетна pH е 3.5 в) Почетна pH е 4.5

На сл. 9 ни е претставена промената на рамнотежата на pH вредноста во однос на почетната концентрација на бакарот во секое испитување на хемиската рамнотежа. Рамнотежните pH вредности се поголеми од првично приспособените pH вредности и разликата помеѓу почетната pH вредност и рамнотежната pH вредност покажува опаѓачки тренд, со зголемување на почетната концентрација на бакар. Зголемувањето на pH вредноста е резултат од адсорпцијата на H^+ јоните од растворот, но како што почетната концентрација на бакар се зголемува, движечката сила на концентрацијата започнува во корист на адсорпцијата на Cu^{2+} јоните во предност на H^+ јоните, што резултира со опаѓачки тренд на рамнотежата на pH при повисока почетна концентрација на бакарот.

Највисоката рамнотежна pH вредност е околу 6.82 (сл. 9(в)). Рамнотежната pH вредност за бакарен раствор е помала од минималната pH вредност (7.2) потребна за целосно таложење на бакарот како хидроксид (табела 7), со што не е забележан талог во текот на експериментите.

Табела 7. Минимална pH вредност потребна за комплетна преципитација на јоните на тешките метали како хидроксида (Brown, 2002)
Table 7. Minimum pH values required for complete precipitation of heavy metal ions as hydroxides

Тешки метали	Минимална pH
Pb ²⁺	/
Cu ²⁺	7.2
Zn ²⁺	8.4
Mn ²⁺	10.6

5.1.2.2. Отстранување на цинк

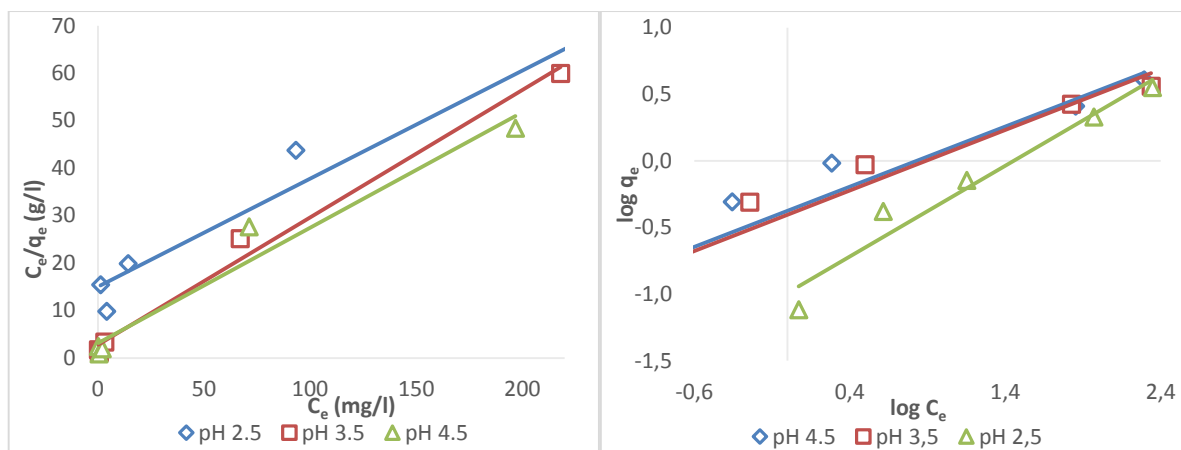
При рамнотежа, адсорпциониот капацитет на зеолитот за цинк при различни почетни pH вредности на растворот е прикажан во табела 8.

Табела 8. Константи добиени од рамнотежни адсорпциони изотерми за отстранување на цинк од раствор со помош на клиноптилолит
Table 8. Calculated equilibrium adsorption isotherm constants for the uptake of zinc from solution by clinoptilolite

pH	Експеримент		Langmuir				Freundlich			
	q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	q _m (mg/g)	k _L (l/mg)	R ²	R _L	k _f (l/mg)	1/n	n (g/l)	R ²
2.5	3.556	222.19	4.3937	0.0151	0.9463	0.142	0.1021	0.6812	1.4680	0.9561
3.5	3.6392	218.04	3.7272	0.0968	0.99	0.025	0.3934	0.4545	2.2002	0.9111
4.5	4.065	196.75	4.1085	0.0785	0.9626	0.031	0.4211	0.4517	2.2139	0.8566

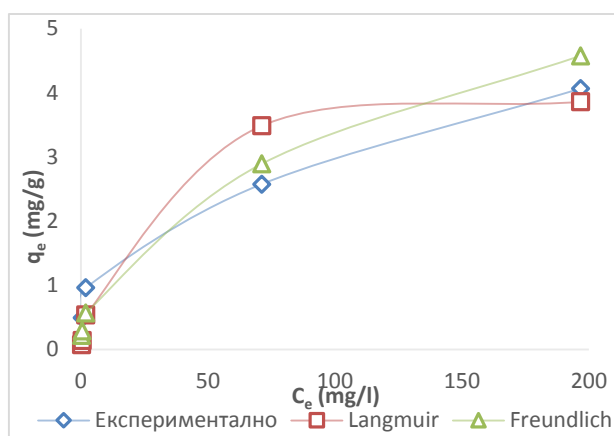
Според резултатите добиени од извршените експерименти, највисоката вредност за количината на адсорбиран цинк, q_{e max}, е 4.1 mg/g, од раствор каде што почетната pH вредност е 4.5 и јасно се гледа дека количината на отстранет цинк расте со порастот на почетната pH вредност на растворот.

Експерименталните податоци се интерполирани со адсорпциони изотерми на Langmuir и Freundlich. Вредностите добиени за константите и корелационите коефициенти се прикажани во табела 8, а графичката интерпретација на моделите е прикажана на сл.10 и 11.

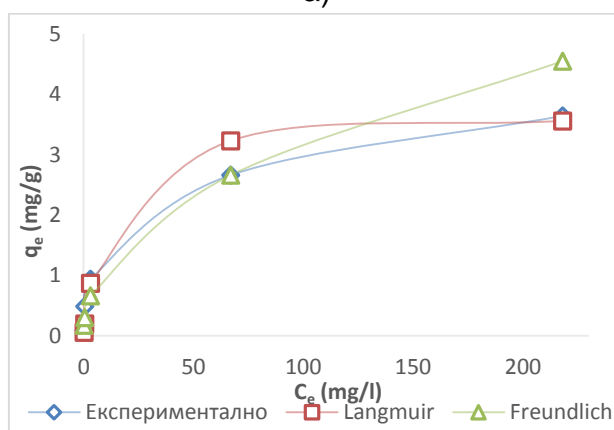


а) б)
Слика 10. Атсорпциони изотерми на цинк
Figure 10. Adsorption isotherms for zinc

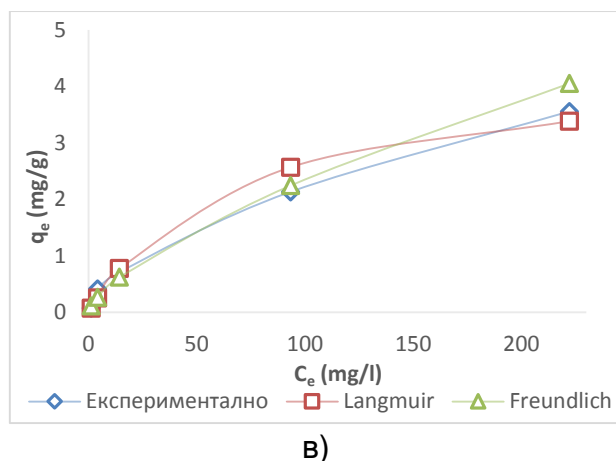
а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми



а)



б)



Слика 11. Рамнотежни изотерми за отстранување на цинк од раствор
Figure 11. Equilibrium isotherms for the removal of zinc from solution

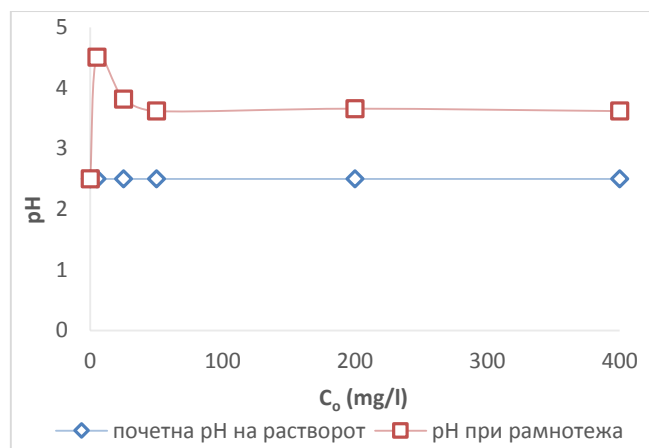
а) pH 2.5 б) pH 3.5 в) pH 4.5

Според моделот на Freundlich, вредноста на факторот за хетерогеност $1/n$ укажува дека природниот зеолит е хетероген атсорбент.

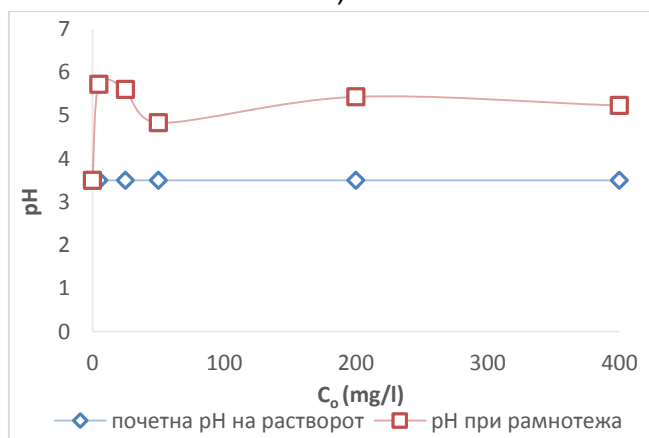
Врз основа на корелациониот коефициент (R^2), атсорпционите изотерми за почетна pH вредност на растворот од 3.5 и 4.5 може да бидат подобро интерполирани со помош на моделот на Langmuir, со што се потврдува монослојното покривање на Zn^{2+} врз површината на природниот зеолит. Овде, како и кај испитувањата направени за бакар, при pH вредност од 2.5 подобра интерполација има со Фројндлиховите изотерми.

Според Ленгмировата бездимензионална константа, параметар на рамнотежа, R_L може да се види дека атсорпцијата на цинкови јони при различните pH вредности е погодна ($0 < R_L < 1$).

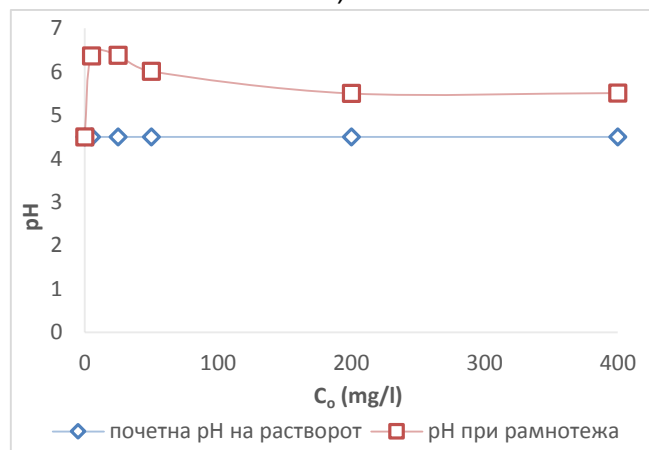
Според атсорпциониот капацитет на природниот зеолит за различна почетна pH вредност на растворот, прикажан на сл.11, може да се утврди дека со порастот на почетната pH вредност на растворот се зголемува и атсорпциониот капацитет на зеолитот. Ова се должи на намалувањето на H^+ јоните во концентрација со зголемувањето на pH вредноста од 2.5 до 4.5.



a)



б)



в)

Слика 12. Промена на pH вредноста при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации за цинк. Растворите се со различна почетна pH вредност. Грешката при читањето на pH вредноста е $\pm 0,2$.
 Figure 12. Equilibrium pH change with respect to various initial zinc concentrations. The initial solutions were at different pH values. Error in pH reading is ± 0.2 .
 а) почетна pH е 2.5 б) почетна pH е 3.5 в) почетна pH е 4.5

На сл.12 ни е претставена промената на pH вредноста при хемиска рамнотежа во однос на почетната концентрација на цинк. Рамнотежните pH

вредности се поголеми од почетните pH вредности на растворот и разликата помеѓу почетната и рамнотежната pH вредност покажува опаѓачки тренд, со зголемување на почетната концентрација на цинк. Исти резултати се добиени и кај испитувањата направени за бакар.

Според E. Erdem ,2004, природниот зеолит има буферен ефект. Тоа може да се заклучи и од ова истражување (сл.9 за бакар и сл. 12 за цинк).

Највисоката рамнотежна pH вредност добиена при испитувањето на цинкот е 6.38 (сл.12 (в)). Рамнотежната pH вредност за цинков раствор е помала од минималната pH вредност (8.4) потребна за целосно таложење на цинкот како хидроксид (Brown, 2002).

5.1.2.3. Отстранување на манган

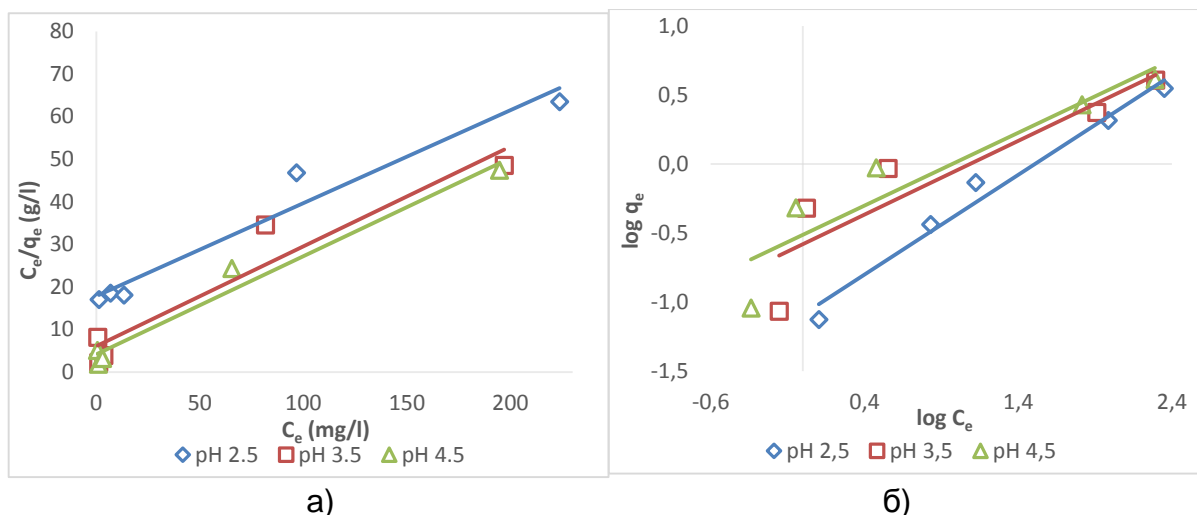
Капацитетот на клиноптилолитот за адсорпција на манган, главно, се зголемува со порастот на pH вредноста (2.5 - 4.5) и максималниот капацитет на адсорпција q_e при pH 4.5 е 4.1 mg/g.

Во табела 9 се дадени експерименталните резултати, како и коефициентите добиени со интерполација на експерименталните податоци со адсорпциони изотерми на Langmuir и Freundlich.

Табела 9. Константи добиени од рамнотежни адсорпциони изотерми за отстранување на манган од раствор со помош на клиноптилолит
Table 9. Calculated equilibrium adsorption isotherm constants for the uptake of manganese from solution by clinoptilolite

pH	Експеримент		Langmuir				Freundlich			
	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_m (mg/g)	k_L (l/mg)	R_L	R^2	k_f (l/mg)	1/n	n (g/l)	R^2
2,5	3,525	223,76	4,5851	0,0122	0,1701	0,9554	0,0811	0,7225	1,3841	0,9765
3,5	4,0596	197,02	4,2680	0,0382	0,0614	0,9252	0,2625	0,5339	1,8730	0,8282
4,5	4,107	194,66	4,3365	0,0553	0,0432	0,9752	0,3080	0,5275	1,8957	0,8644

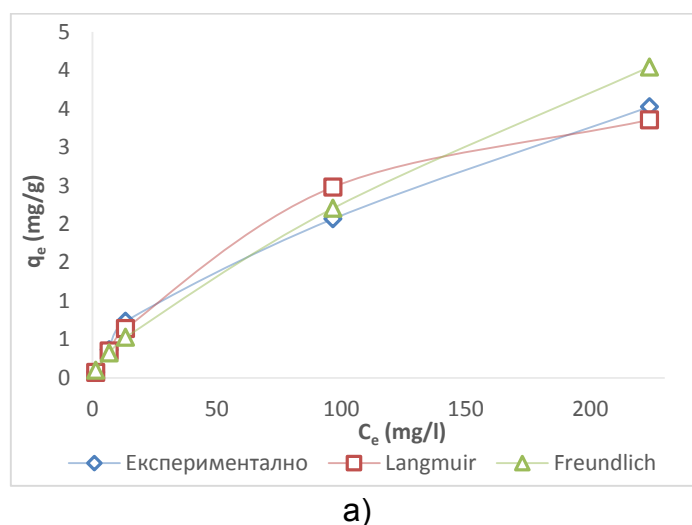
Графичката интерпретација на моделираните експериментални податоци со Ленгмировите и Фројндлиховите адсорпциони изотерми е прикажана на сл. 13 и 14.



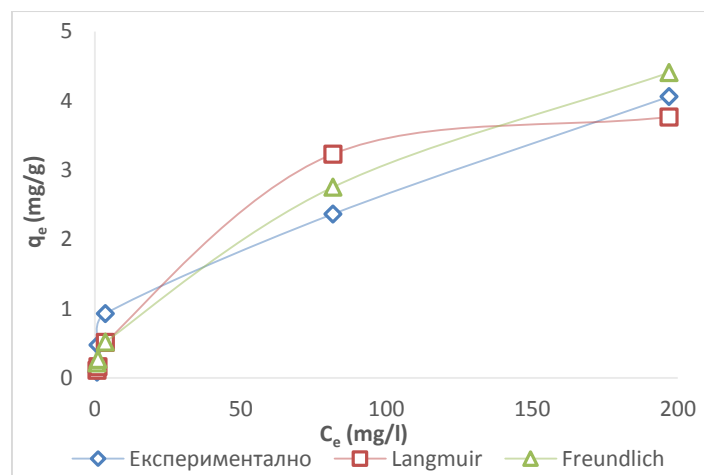
а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми
Слика 13. Атсорпциони изотерми на манган
Figure 13. Adsorption isotherms for manganese
а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми

Според моделот на Freundlich и вредноста на факторот за хетерогеност $1/n$, како кај испитувањата направени за бакар и цинк, така и овде кај манганот се докажува хетерогеноста на природниот зеолит, а според коефициентот n се докажува дека станува збор за физички процес.

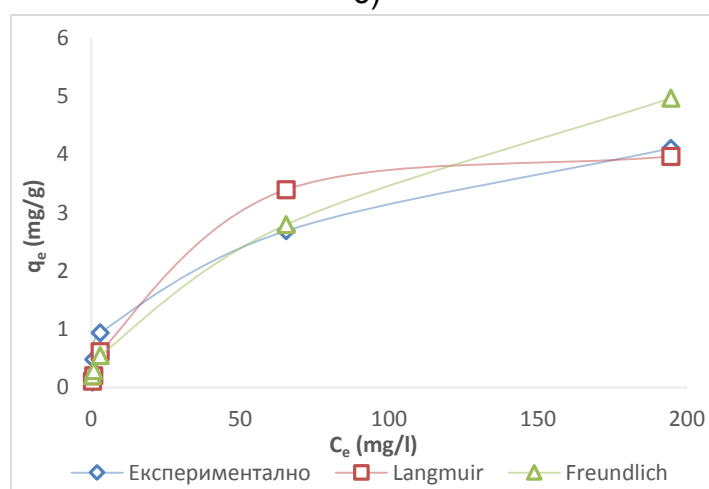
Според корелациониот коефициент (R^2), атсорпционите изотерми за повисоките почетни рН вредности на растворот може да бидат подобро интерполирани со помош на Ленгмировиот модел, но при најниската рН вредност (2.5) повторно интерполацијата е подобра со Фројндлиховите изотерми. Според параметар на рамнотежа, R_L , може да се види дека атсорпцијата на манган при различните рН вредности е погодна ($0 < R_L < 1$).



а)



б)



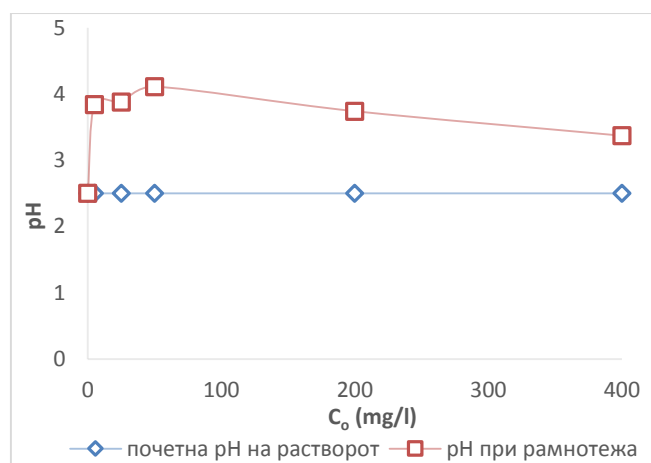
в)

Слика 14. Рамнотежни изотерми за отстранување на манган од раствор

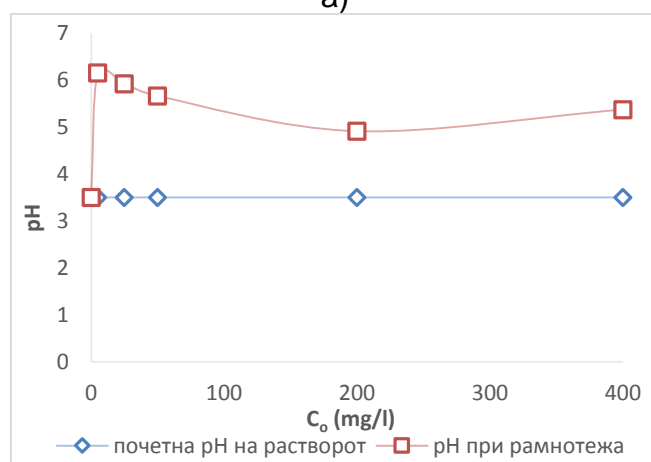
Figure 14. Equilibrium isotherms for the removal of Mn from solution

а) pH 2.5 б) pH 3.5 в) pH 4.5

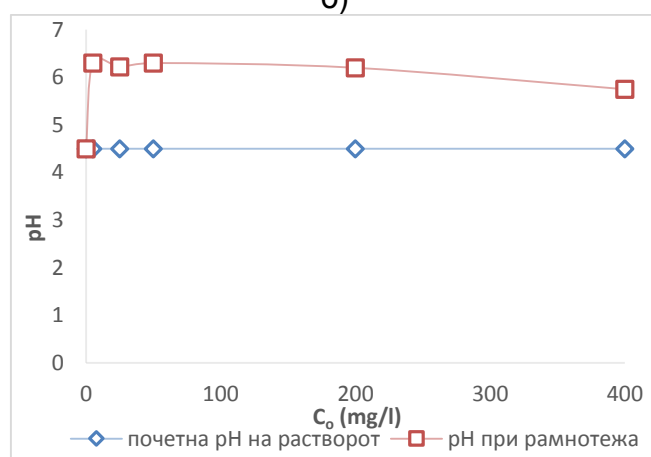
Според сл. 14 може да се утврди дека како почетната концентрација на катјоните на тешките метали се зголемува, така и износот на атсорбиран метал по грам на клиноптилолит (q_e) се зголемува. Исто така, може да се утврди и дека со порастот на почетната pH вредност на растворот се зголемува и атсорпциониот капацитет на клиноптилолитот. Ова се должи на намалувањето на H^+ јоните во концентрација со зголемувањето на pH вредноста од 2.5 до 4.5.



а)



б)



в)

Слика 15. Промена на pH вредноста при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации на манган. Растворите се со различна почетна pH вредност. Грешката при читањето на pH вредноста е $\pm 0,2$.
 а) почетна pH е 2.5 б) почетна pH е 3.5 в) почетна pH е 4.5
 Figure 15. Equilibrium pH change with respect to various initial Mn concentrations. The initial solutions were at different pH values. Error in pH reading is ± 0.2 .
 а) Initial pH is 2.5 б) Initial pH is 3.5 в) Initial pH is 4.5

Како кај испитувањата направени за бакар и цинк, така и овде се дошло до ист заклучок. Рамнотежните рН вредности се поголеми од почетните рН вредности на растворот и разликата помеѓу почетната и рамнотежната рН вредност покажува опаѓачки тренд, со зголемување на почетната концентрација на манган. Оваа споредба на рН вредностите е прикажана на сл. 15.

И во овој случај не дошло до таложее, бидејќи највисоката рамнотежна рН вредност добиена при испитувањето на манганот е 6.3 (слика 15 (в)) и е помала од минималната рН вредност од 10.6 што е потребна за целосно таложее на манганот како хидроксид (Brown, 2002).

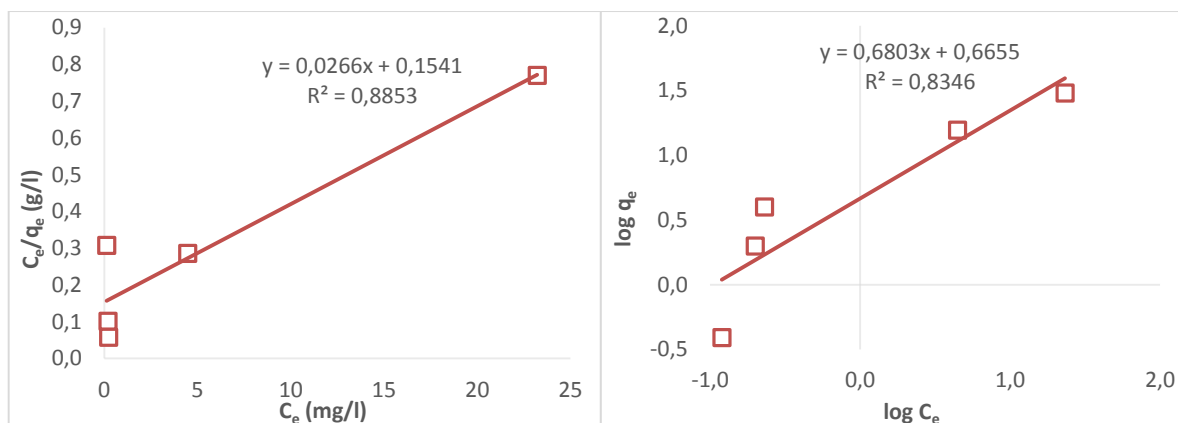
5.1.2.4. Отстранување на олово

Капацитетот на клиноптилолитот за атсорпција на олово е испитуван само при рН 3.5. Во табела 10 се дадени експерименталните резултати, како и коефициентите добиени со интерполација на експерименталните податоци со Ленгмировите и Фројндлиховите атсорпциони изотерми.

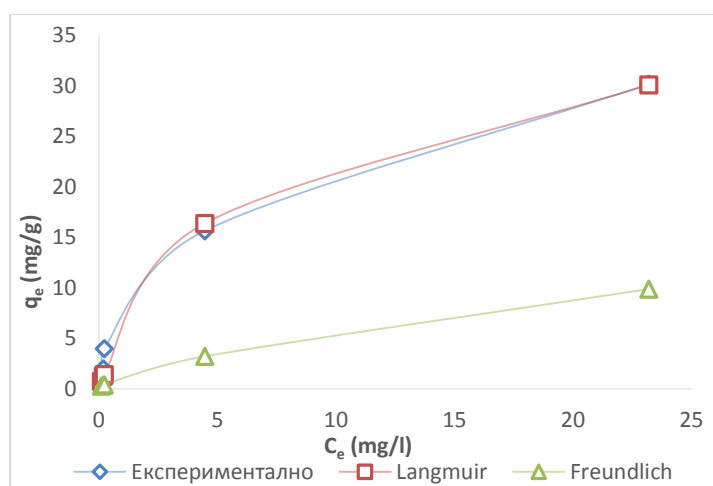
Табела 10. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на олово од раствор со помош на клиноптилолит
Table 10. Calculated equilibrium adsorption isotherm constants for the uptake of lead from solution by clinoptilolite

рН	Експеримент		Langmuir				Freundlich			
	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_m (mg/g)	k_l (l/mg)	R_L	R^2	k_f (l/mg)	$1/n$	n (g/l)	R^2
3,5	30.14	21.21	37.59	0.1726	0.0143	0.8853	1.1628	0.6803	1.4699	0.8346

Графичката интерпретација на моделираните експериментални податоци со Ленгмировите и Фројндлиховите атсорпциони изотерми е прикажана на сл. 16 и 17.



а) б)
Слика 16. Атсорпциони изотерми на олово
Figure 16. Adsorption isotherms for lead
а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми



Слика 17. Рамнотежни изотерми за отстранување на олово од раствор при pH 3.5

Figure 17. Equilibrium isotherms for the removal of Pb from solution at pH 3.5

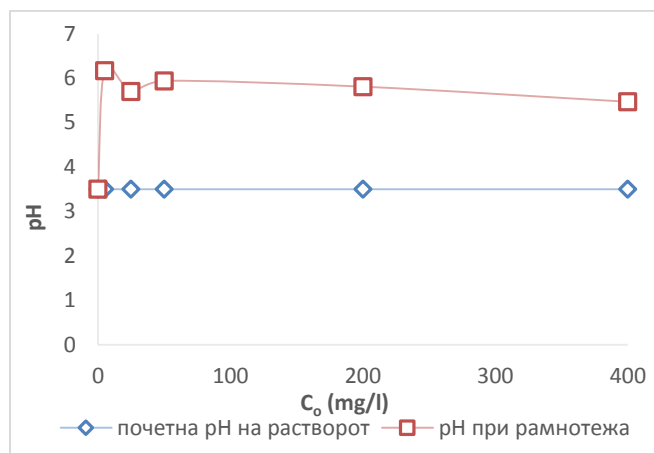
Според сл.17 може да се утврди дека како почетната концентрација на катјоните на тешките метали се зголемува, така и износот на атсорбиран метал по грам на клиноптилолит (q_e) се зголемува.

Според корелациониот коефициент (R^2), но и од сл. 17, може да се заклучи дека атсорпционите изотерми подобро се интерполирани со помош на Ленгмировиот модел. А според параметар на рамнотежа, R_L , се гледа дека атсорпцијата на олово при pH 3.5 е погодна ($0 < R_L < 1$).

Како кај претходните испитувани тешки метали, така и кај испитувањата направени за оловото се потврдува истото, вредноста на факторот за

хетерогеност $1/n$ докажува хетерогеноста на клиноптилолитот, а според коефициентот n се потврдува дека станува збор за физички процес.

Како кај претходните испитувања, така и овде, заклучокот е ист. Рамнотежната рН вредност е поголема од почетната рН вредност на растворот со што се потврдува пуферната моќ на клиноптилолитот (сл. 18).



Слика 18. Промена на рН вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации на олово. Грешката при читањето на рН вредноста е $\pm 0,2$

Figure 18. Equilibrium pH change with respect to various initial lead concentrations. Error in pH reading is ± 0.2

5.1.2.5. Селективност на клиноптилолитот

Селективноста на клиноптилолитот да атсорбира различни катјони е резултат на комплексно комбиниран ефект од следните параметри:

1. *Параметрите поврзани со работните услови:* статична или динамична природата на режимот на атсорпцијата, соодносот цврсто:течно, работната температура, почетната концентрација и рН вредност на растворот, интензитетот на мешање на хетерогени системи, како и природата на катјоните и придружните анјони;

2. *Параметрите поврзани со карактеристиките на зеолитот:* просечен дијаметар на честичките, минералошкиот и хемискиот состав, активирањето на зеолитот, внатрешната структура на макропори и микропори;

3. *Параметрите поврзани со карактеристиките на атсорбираните јони:* хидратни јонски радиуси, тенденцијата да формираат хидрокомплекси во растворите, хидратната енергија и јонската мобилност, како и други фактори (L. Mihaly-Cozmuta, 2014).

Постојат голем број испитувања за селективноста на природниот зеолит од различни автори и се добиени голем број на селективни серии на зеолитите коишто содржат клиноптилолит. Во табела 11 се дадени неколку селективни серии за клиноптилолит коишто се разликуваат меѓусебно, а причините за ова не се само различните експериментални услови користени во секое испитување, туку и хемискиот состав на користениот природен зеолит, клиноптилолит.

Табела 11. Пример од литературата на експериментално определени селективни серии за природен зеолит за различни тешки метали
Table 11. Examples of experimentally derived selectivity series of natural zeolite for different heavy metals from literature

Blanchard et al., 1984	$Pb^{2+} > NH_4^+ > Ba^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Cd^{2+} \approx Sr^{2+} > Co^{2+}$
Zamzow et al., 1990	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$
Moreno et al., 2001	$Fe^{3+} \approx Al^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} \approx Sr^{2+} > Mg^{2+}$
Inglezakis et al., 2002	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$
Alvarez-Ayuso et al., 2003	$Cu^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$
Erdem et al., 2004	$Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$
B. Calvo et al., 2009	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$
Sprynskyy, 2009	$Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$
Motsi, 2010	$Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$
Sabry M. S. et al., 2012	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$

Испитувањата на хемиската рамнотежа обично се корисни во определувањето на селективноста на природниот зеолит за тешки метали под одредени експериментални услови (Inglezakis, Loizidou, & Grigoropoulou, 2002). Најчесто Ленгмировите адсорпциони изотерми се користат за определување на селективноста на природниот зеолит, но во ова испитување тоа е направено во споредба на максималниот адсорпционен капацитет (q_e) на природниот зеолит добиен експериментално за соодветните јони на тешките метали, бидејќи за оловото не е успешна интерполацијата со моделот на Langmuir.

Селективната серија што е добиена во ова испитување за pH 2.5 е: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} \approx Zn^{2+}$, додека при pH 3.5 и 4.5 добиена е следната серија: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$.

Разликата во адсорпциониот капацитет на природниот зеолит за тешки метални јони може да се должи на голем број фактори, како што се: хидратни радиуси, хидратната енталпија и растворливоста на катјоните. Хидратните

радиуси на испитуваните катјони се: $r_{\text{H}}\text{Zn}^{2+}=4.30\text{\AA}$, $r_{\text{H}}\text{Cu}^{2+}=4.19\text{\AA}$, $r_{\text{H}}\text{Pb}^{2+}=4.01\text{\AA}$ and $r_{\text{H}}\text{Mn}^{2+}=4.38\text{\AA}$ (Nightingale, 1959 и I. Mobasherpour, 2012). Помалите катјони би требало да бидат адсорбирани побрзо и во поголеми количини во споредба со поголемите катјони, бидејќи помалите катјони може да поминат низ микропорите и каналите на зеолитната структура полесно (E. Erdem, 2004). Освен тоа, адсорпцијата може да се опише со користење на хидратната енталпија, која е енергијата која дозволува отцепување на молекулите на вода од катјоните и на тој начин се одразува на леснотијата со која катјоните во интеракција со адсорбентот. Затоа, колку повеќе катјонот е хидриран толку е посилна неговата хидратна енталпија и помалку може да биде во интеракција со адсорбентот (Motsi, 2010). Поради својот висок сооднос на Si:Al, зеолитот има слаба структурна разменлива густина. Затоа, двовалентните катјони со ниски хидратна енергија се адсорбираат подобро во споредба со катјоните со висока хидратна енергија (Colella, 1991). Хидратните енергии на испитуваните катјони се: -2010, -1955, -1760 и -1481 kJmol⁻¹ за Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ и Pb²⁺ соодветно (Nightingale, 1959 и I. Mobasherpour, 2012).

Според хидратните радиуси, редоследот на адсорпцијата треба да биде $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, а според хидратната енталпија редоследот треба да биде $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Добиената селективна серија во ова испитување е слична со серијата добиена според хидратниот радиус, но промената на места на манганот со цинкот, поточно доаѓањето на манганот пред цинкот, укажува на поголемо влијание на хидратната енталпија, бидејќи манганот има помала енергија од цинкот, во споредба со хидратниот радиус.

5.1.3. РЕЗУЛТАТИ ОД ИСПИТУВАЊЕТО НА КИНЕТИКАТА

Испитувањето на кинетиката помага да се оцени соодветноста на каков било материјал како потенцијален атсорбент во отстранувањето на загадувачите од растворот (Connors, 1990). Испитувањето на кинетиката, исто така, може да ја открие природата на различни основни механизми за движењето на јоните кои придонесуваат за брзината на целокупната размена (Motsi, 2010).

Брзината на атсорпцијата е комплексна функција на неколку фактори, а брзината на целокупната реакција може да биде под влијание на одделни или комбинирани ефекти на овие фактори. Овде спаѓаат: масата на атсорбентот, големината на честичките на атсорбентот, почетната pH на растворот, почетната концентрација на растворот, температурата, брзината на мешање и присуството на разменливи катјони.

Во ова истражување се испитувани факторите: масата на атсорбентот, почетната pH на растворот, почетната концентрација на метални јони растворот и присуството на конкурентни јони, во поглед на нивното влијание врз ефикасноста на клиноптилолитот во отстранување на олово, бакар, цинк и манган од растворот.

Површина на атсорбентот е важен параметар за атсорпцијата. Заземањето на тешките метали од страна на природниот зеолит се одвива на надворешната површина на честичките, како и во внатрешните пори на честичките. Сепак, само мал дел од внатрешните атсорпциони места се достапни за металните јони. Причината за оваа делумна пристапност на внатрешните места може да се препише на отпорот на дифузијата во честичката. Затоа, зголемувањето на надворешната површина со намалување на големината на честичките на атсорбентот, резултира со зголемување на бројот на достапни места за навлегување на металите (Inglezakis V. D., 1999). Покрај тоа, помалите големини на честичките даваат добар резултат при намалување на растојанието за дифузија кое тешките метали треба да го поминат со цел да се дојде до местата за атсорпција, па оттука и реакцијата е побрза.

Во ова истражување не се направени испитувања за ефектите од големината на честичките, но според резултатите добиени од други

истражувања може да се дојде до заклучок дека намалувањето на големината на честичките на природен зеолит резултира во повисок процент на отстранување на тешки метали и ефикасност, но како контактното време се зголемува, (доаѓа кон рамнотежа) постои намалување на степенот на ефектот од големината на честички врз адсорпцијата (Motsi, 2010 и E. Erdem, 2004). Влијанието на големината на честичките се очекува да биде позначајна при испитувања во континуирана колона, бидејќи во колоните се користи релативно помалку време за контакт во споредба со експерименти направени во серија. Употребата на многу фини честички, исто така, може да предизвика некои оперативни проблеми. Просечна големина на честичките на адсорбентот при индустриска адсорпција во колони е 6 mm (Motsi, 2010).

Условите при кои се вршени истражувањата се: во 400 ml еднокомпонентни раствори се додава клиноптилолит и се меша 120 минути. Концентрацијата на една компонента во растворот е 400, 25, 200 и 5 mg/l Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} соодветно (овие концентрации се слични на оние што се јавуваат како максимални во реални услови во Македонија). Брзината на мешање од 400 rpm и температурата од $20 \pm 1^\circ\text{C}$ е константна кај сите експерименти. Крупноста на зрната клиноптилолит се со дијаметар од 0.8-2.5 mm.

5.1.3.1. Ефект од масата на адсорбентот

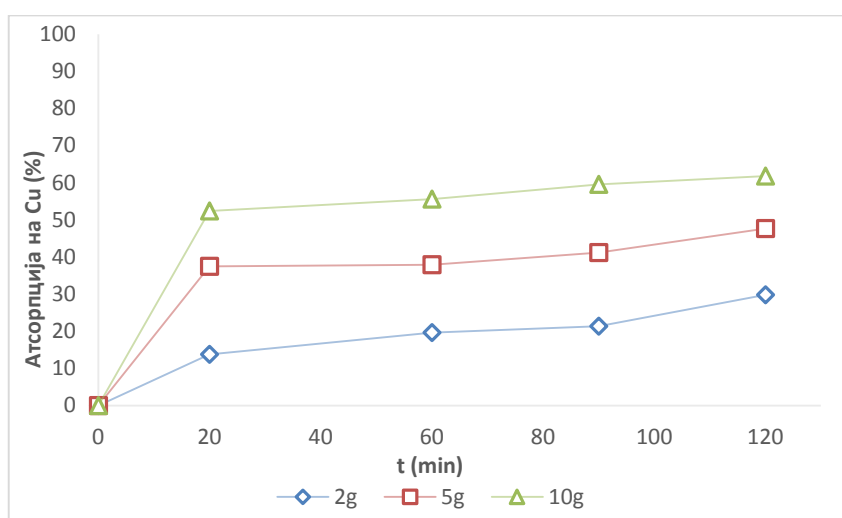
Серија на експерименти се извршени при различна маса на адсорбент (клиноптилолит): 2, 5 и 10 g. Концентрацијата на јони во растворот е 400, 25, 200 и 5 mg/l Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} соодветно. Останатите работни услови се: 400 ml раствор, времетраење на експериментите: 20, 60, 90 и 120 min, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и pH вредност 3.5.

На сл.19 се прикажани графиконите на адсорбиран метал наспроти времето. Во однос на процентот на адсорбирани тешки метали од растворот, очигледно е дека зголемувањето на масата на адсорбентот резултираа со зголемување на адсорпцијата на тешки метали (табела 12). Тоа е затоа што масата на адсорбентот е зголемена, па повеќе места за адсорпција се достапни по единица маса на адсорбент.

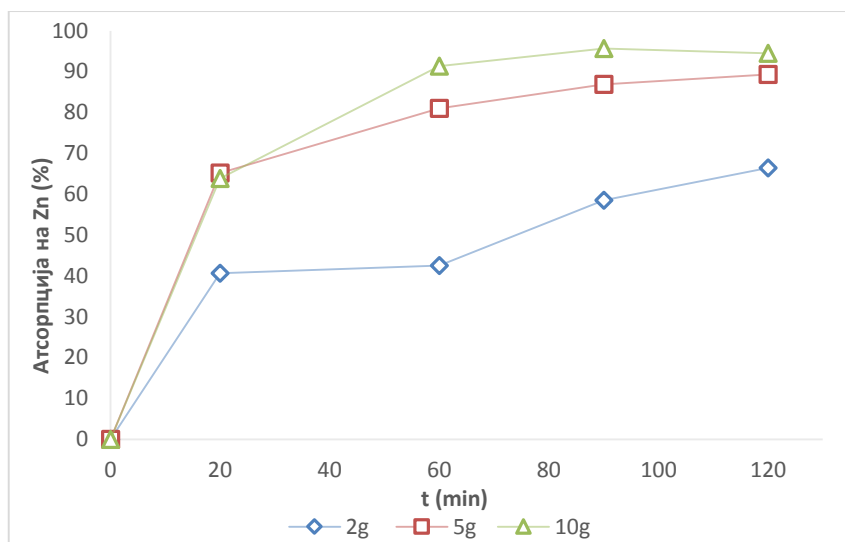
Табела 12. Ефект од маса на клиноптилолит за отстранување на тешките метали од раствор

Table 12. Effect of clinoptilolite mass on the removal of heavy metals from solution

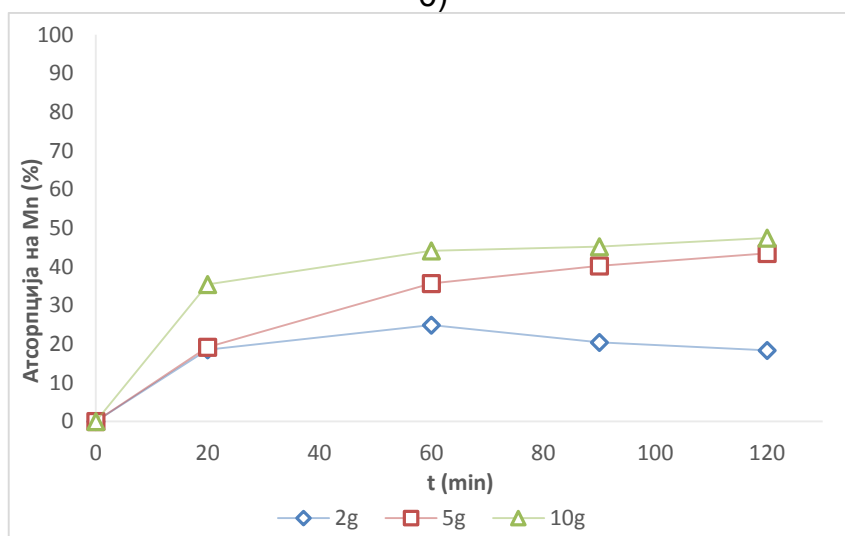
Јони на тешки метали/ Heavy metal ions	Маса на адсорбент /Adsorbent Mass (g)	Атсорбирано во проценти/ Percentage Adsorbed (%)
Бакар Copper	2	29.8
	5	47.6
	10	61.8
Цинк Zinc	2	66.4
	5	89.3
	10	94.5
Манган Manganese	2	18.4
	5	43.4
	10	47.4
Олово Lead	2	93.2
	5	97.6
	10	96.4



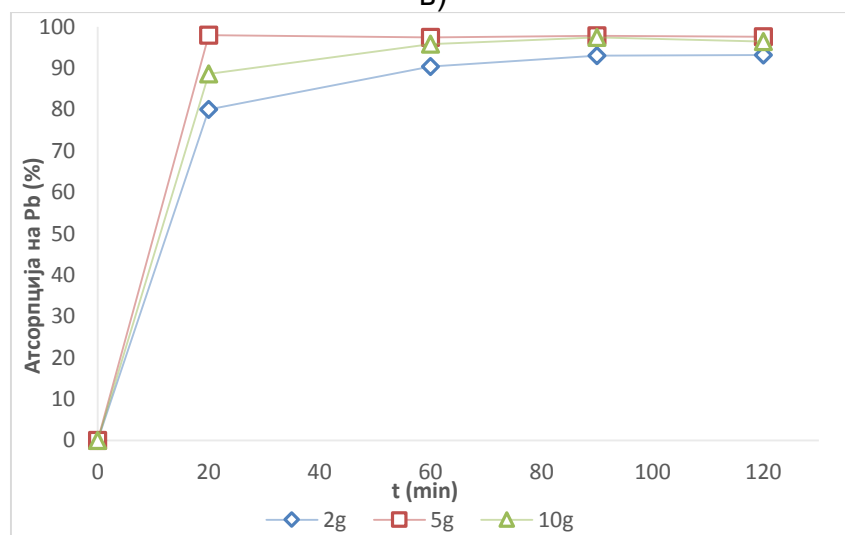
a)



б)



в)



г)

Слика 19. Ефектот од масата на клиноптилолитот на атсорпцијата

Figure 19. The effect of the mass of clinoptilolite on the adsorption

а) Pb

б) Cu

в) Zn

г) Mn

Од сл. 19 може да се забележи дека и адсорпцијата е хетероген процес со брза почетна адсорпција, проследена со опаѓање на брзината, особено кога адсорбат се оловните јони. Оваа почетна фаза на брза адсорпција одговара на јонска размена во микропорите на површината на зеолитните зрна (Inglezakis, Loizidou и Grigoropoulou, 2002). Движечката сила на адсорпцијата во почетокот е многу висока и ова резултира со повисока почетна адсорпциона брзина. Сепак, по почетниот период, адсорпцијата станува побавна, што може да се должи на побавна дифузија на катјоните во внатрешните пори на природниот зеолит, катјоните потоа ги окупираат разменливите позиции во рамките на кристалната структура (Motsi, 2010). Во овој случај се претпоставува дека јонска размена настанува помеѓу катјоните (Ca^{2+} , Na^{+} , Mg^{2+} и K^{+}) во рамките на зеолитната кристална структура и тешките метални јони (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+}) во растворот.

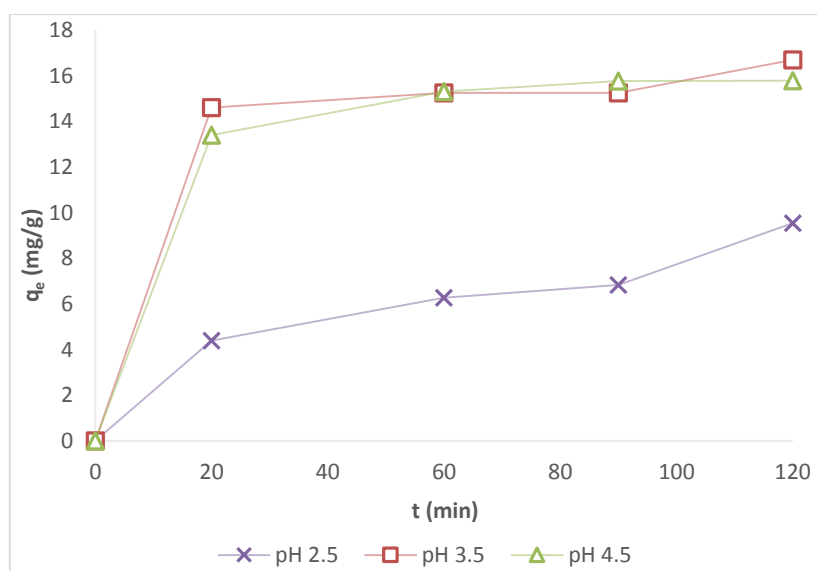
5.1.3.2. Ефект од почетната pH вредност на растворот

За да се испита ефектот од почетната pH вредност на растворот се извршени експерименти при различна почетна pH вредност: 2.5, 3.5 и 4.5. Концентрацијата на јони во растворот е 400, 25, 200 и 5 mg/l Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} соодветно. Останатите работни услови се: 400 ml раствор, времетраење на експериментите: 20, 60, 90 и 120 min, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и маса на клиноптилолит 5 g.

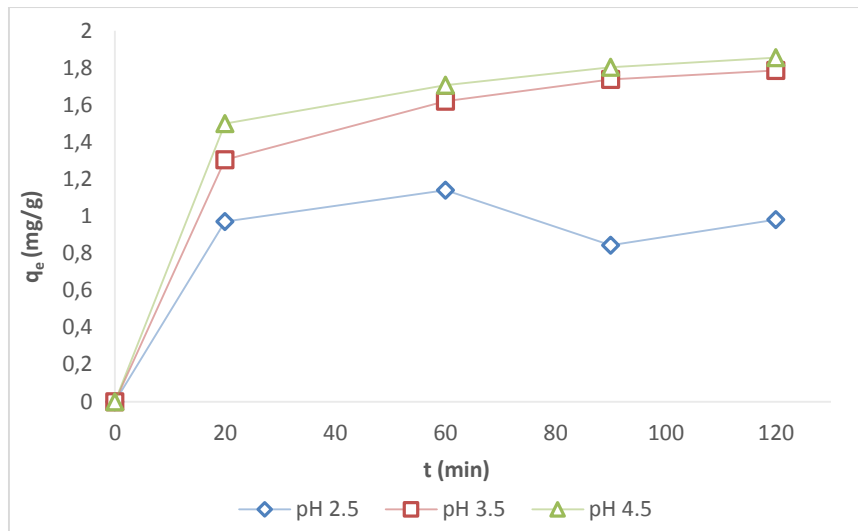
pH вредноста на растворот при контакт со природен зеолит има значително влијание врз способноста на зеолитот за отстранување на метали од кисели раствори. pH вредноста може да влијае и на карактерот на разменливите јони и на карактерот (структура) на зеолитот. Со намалувањето на pH вредноста на растворот, од 4.5 до 2.5, нормално е да се намали ефикасноста за отстранувањето на тешките метали затоа што H^{+} јоните се натпреваруваат со тешките метални катјони за истите разменливи места (Alvarez-Ayuso, 2003) и електростатското репулсирање помеѓу катјоните на тешките метали во растворот и протонската површина на зеолит се зголемува како што се зголемува бројот на H^{+} јоните коишто се адсорбирани (Cabrera, 2005). Сл. 20 ни покажува колку адсорпциониот капацитет на клиноптилолитот е под влијание на pH вредноста на растворот, па оттука може да се забележи

намалување на ефикасноста за отстранувањето на тешките метали од страна на клиноптилолитот со намалувањето на pH вредноста на растворот, особено при pH 2.5. Но кога се работи со оловни јони, pH вредноста на растворот нема значително влијание врз атсорпцијата.

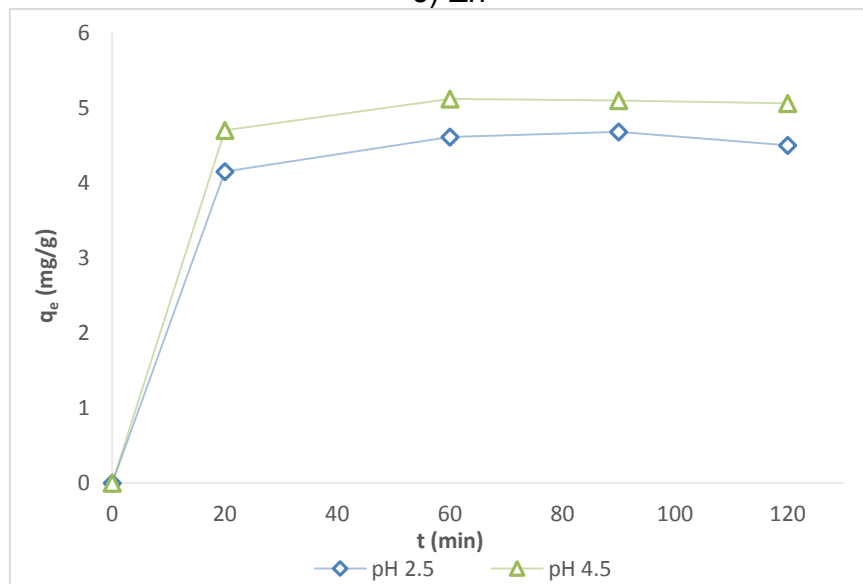
Заклучено е дека ниски pH вредности на растворот може да ја намалат атсорпцијата на тешките метали од природниот зеолит, па оттука и употребата на зеолитот за третирање на кисели води треба да се ограничи за слабо кисели раствори. Зголемувањето на почетната pH од 2.5 до 4.5 резултира со зголемување на атсорпциониот капацитет q_e на клиноптилолитот. Затоа, ефикасноста на атсорпцијата зависи од pH нивото на растворот, а тоа е во согласност и со резултатите добиени од Moreno и Alvarez (Moreno, 2001 и Alvarez-Ayuso, 2003).



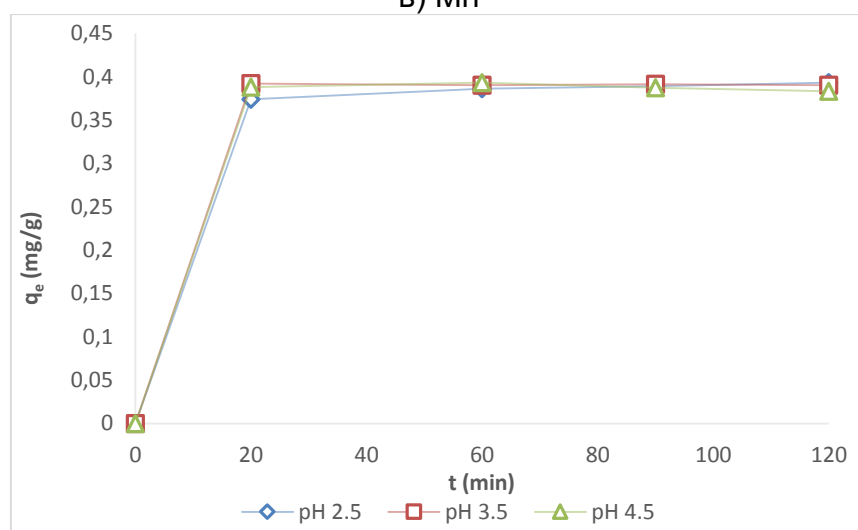
a) Cu



б) Zn



в) Mn



г) Pb

Слика 20. Ефектот од почетната рН вредност на растворот на адсорпциониот капацитет на природниот зеолит
Figure 20. Effect of initial solution pH on the adsorption capacity of natural zeolite

Постојат неколку механизми со кои може да се опише интеракцијата на природниот зеолит со кисел раствор во кој има метални јони. Три од овие механизми се накратко опишани подолу:

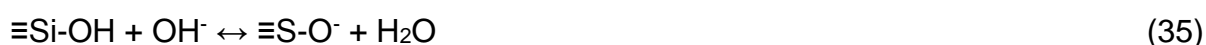
I. H^+ јоните во растворот се разменуваат со Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} јоните од надворешната или од внатрешната површина на зеолитот во кисела до неутрална pH вредност (Doula, 2002). Ова резултира со зголемување на pH вредноста на растворот, бидејќи H^+ јоните се отстранети од растворот. Атсорпцијата на H^+ јоните од зеолитот, исто така, резултира со намалување на атсорпцијата на тешките метали од растворот, бидејќи H^+ јоните заедно со јоните на тешките метали ќе се натпреваруваат за достапните атсорпциони места на зеолитот.

II. Киселите раствори водат до протонирање на неутрална и негативна површина на хидроксилни групи со H^+ јони (Doula, 2002) во согласност со следниве реакции:



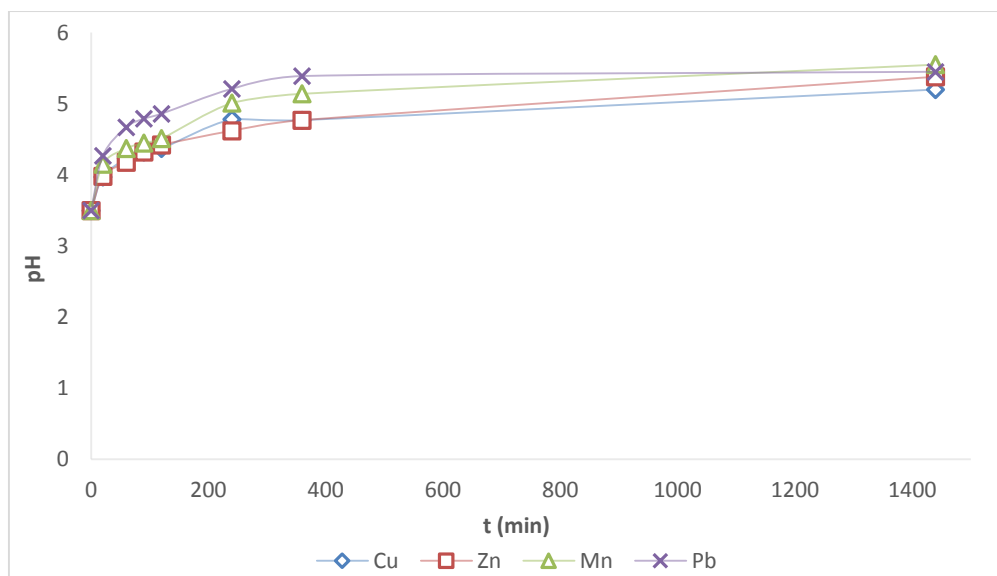
Резултат од овие реакции е отстранувањето на H^+ јони од растворот, а како резултат од отстранувањето на H^+ јони од растворот е зголемувањето на pH вредноста на растворот. Ова е прикажано на сл. 21, каде што се гледа како pH вредноста на растворот се зголемува од 3,5 на околу 5,5 за секој од испитуваните тешки метали.

III. При релативно висока pH вредност, OH^- јоните може да реагираат со клиноптилолитната површина:



Горенаведената реакција покажува дека pH на растворот се намалува, бидејќи OH^- јоните се отстранети од растворот. Покрај тоа, постои зголемување на нето негативен полнеж на зеолитната структура, која може да резултира со зголемување на атсорпција на тешки метални катјони од растворот (Doula, 2002). Горенаведените механизми покажуваат дека природниот зеолит има пуферен ефект (E. Erdem, 2004). Тоа е потврдено во ова испитување, со што се докажува пуферниот ефект на клиноптилолитот. На сл.21 се прикажани резултати со кои се потврдува промената на pH вредноста во растворот според атсорпцијата на тешките метали. Експериментите се направени при следните услови: 5 g

клиноптилолит, 400 ml монокомпонентен раствор, 25 mg/l почетна концентрација, pH вредност 3.5 и времетраење од 1440 min.



Слика 21. Промена на pH вредност во растворот според атсорпцијата на тешките метали

Figure 21. Change in solution pH as adsorption of heavy metals proceeds

5.1.3.3. Ефект од почетната концентрација на растворот

Ефектот од почетната концентрација на метални јони во растворот е испитуван при 5 g на клиноптилолит и pH вредност 3.5, со различни концентрации на еднокомпонентен раствор кои се движат од 5 до 400 mg/l. Зголемување на концентрацијата обично резултира со зголемување на количината на тешки метали што се атсорбирани и брзината на атсорпцијата. Ова може да биде резултат на зголемување на судирите помеѓу реактантите, што доведува до забележително зголемување на брзината на реакцијата и капацитетот во согласност со *Collision Theory* (Connors, 1990). Капацитетот на атсорпцијата ќе се зголеми со зголемување на почетната концентрација сè додека системот ја достигне точката на заситување. По достигнувањето на точката на заситување, натамошното зголемување на концентрацијата на атсорбатот/тешките метали нема да дава значителна промена на количината на тешки метали што се атсорбирани, q_e . Табела 13 ги претставува резултатите од ова испитување.

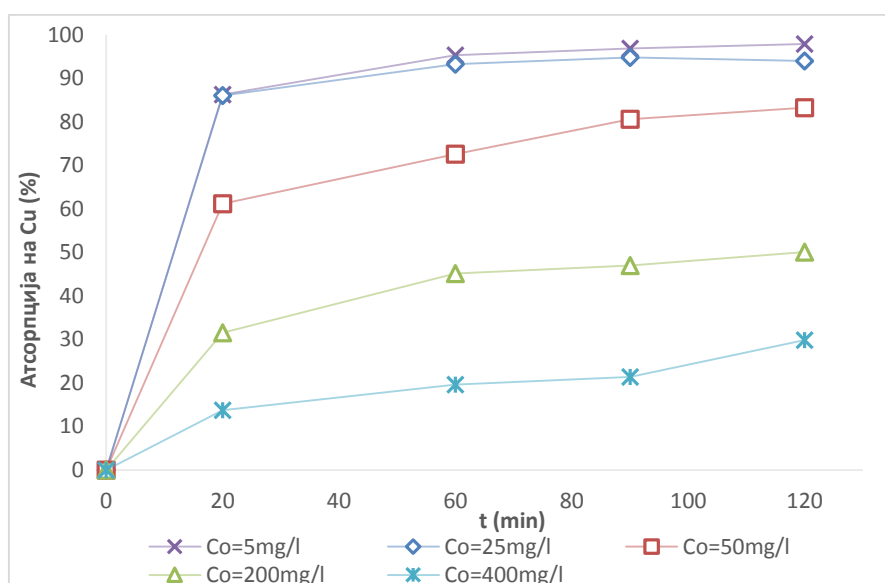
Табела 13. Ефект од почетна концентрација на растворот врз адсорпциониот капацитет на клиноптилолит

Tabel 13. Effect of initial solution concentration on the adsorption capacity of clinoptilolite

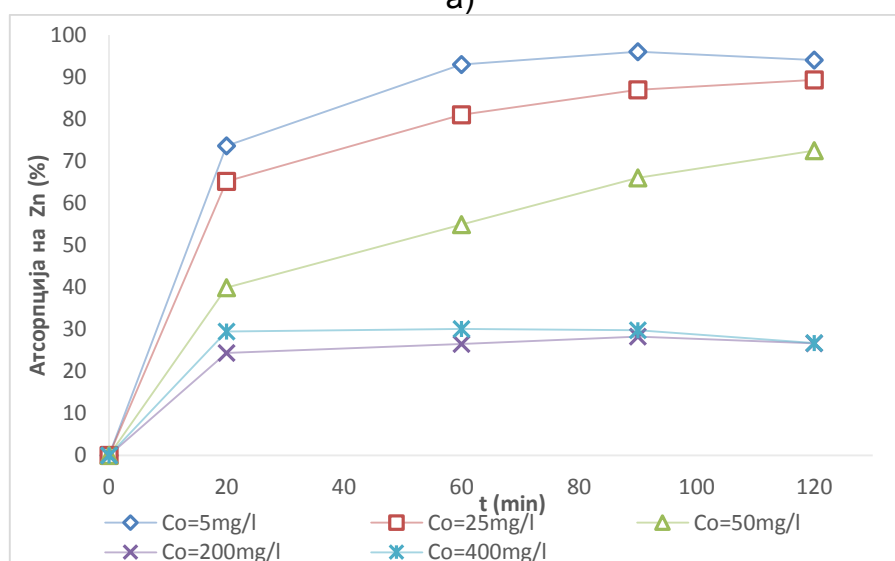
Тешки метали/ Heavy Metals	Почетна концентрација/ Initial Concentration C_0 (mg/l)	Количина на адсорбирано/ Amount Adsorbed q_e (mg/g)	Процент на адсорбирано/ Percentage Adsorbed (%)
Cu	5	0,391	97,840
	25	1,880	94,000
	50	3,328	83,200
	200	8,008	50,050
	400	9,544	29,825
Zn	5	0,376	94
	25	1,786	89,32
	50	2,901	72,52
	200	3,619	26,62
	400	7,263	26,69
Mn	5	0,358	89,6
	25	1,713	85,64
	50	3,039	75,98
	200	7,912	49,45
Pb	5	0,390	97,60
	25	1,984	99,20
	50	3,982	99,54
	200	15,642	97,76
	400	30,143	94,19

Горенаведените резултати покажуваат дека количината на тешки метали адсорбирани од клиноптилолитот во рамнотежа зависи од почетната концентрација на метални јони во растворот. Зголемувањето на количината на адсорбирани метали како резултат на зголемена почетна концентрација е последица на зголемување на концентрацијата на движекката сила. Концентрацијата на движекката сила е важна затоа што таа е одговорна за надминувањето на отпорот на протокот на масата, поврзан со адсорпцијата на металите од растворот од страна на зеолитот (Barrer, 1978). Затоа, како што почетната концентрација се зголемува, исто така и движекката сила се зголемува, што резултира со зголемување на навлегувањето на металите во клиноптилолитот.

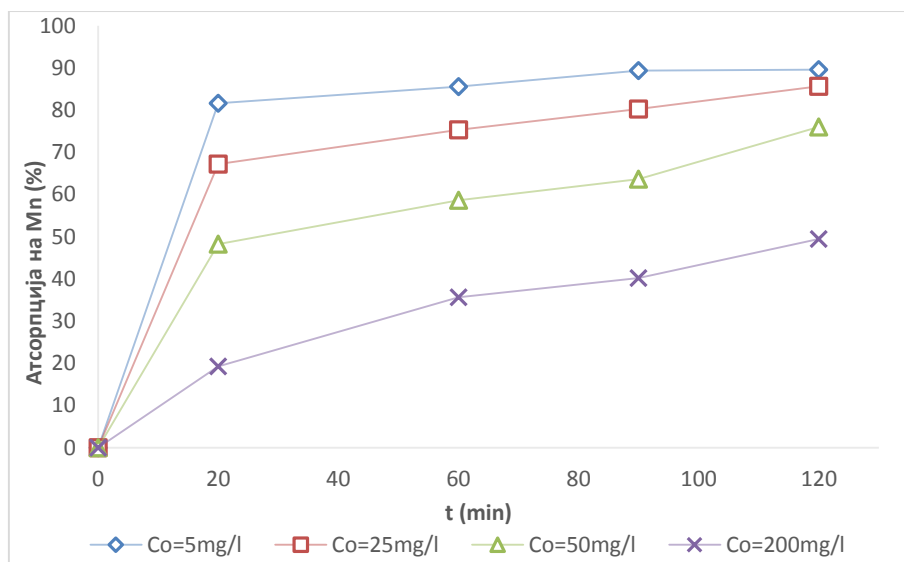
Табела 13, исто така, открива дека зголемувањето на почетната концентрација не дава резултат само во зголемувањето на количината на адсорбирани тешки метали (q_e), туку и во намалувањето на ефикасноста на клиноптилолитот за отстранување на тешките метали од растворот. Ова може да се види со намалувањето на процентот на адсорпција на четирите тешки метали од околу 97% до 29%, за зголемување на почетната концентрација 5-400 mg/l за бакарот, од 94% до 26% за цинкот, од 89% до 49% за манганот и од 99,5% до 94% за оловото. Sprynsky et al, 2006, исто така, дошле до сличен заклучок, како што е намалување на ефикасноста во работата на адсорпцијата на олово, бакар, никел и кадмиум од раствор со клиноптилолит.



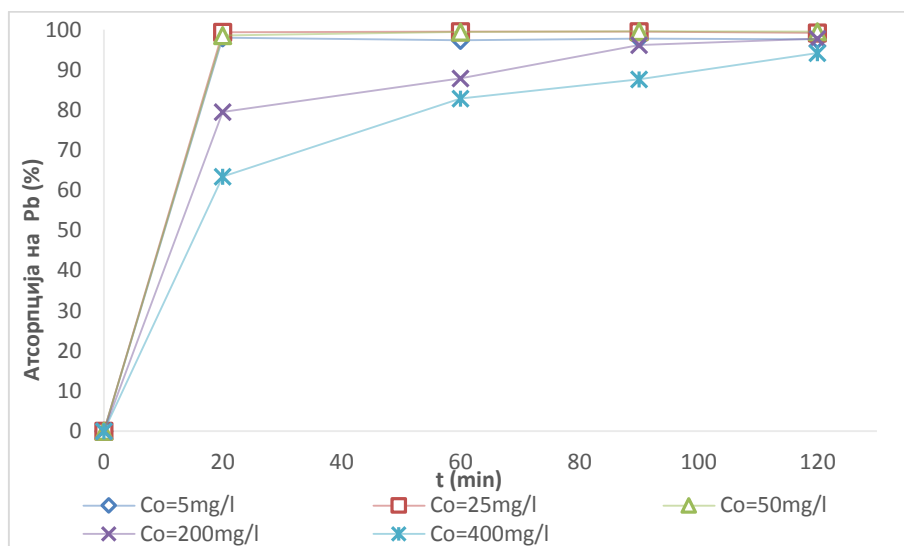
a)



б)



В)



Г)

Слика 22. Ефект од почетна концентрација на растворот врз атсорпциониот капацитет на клиноптилолит

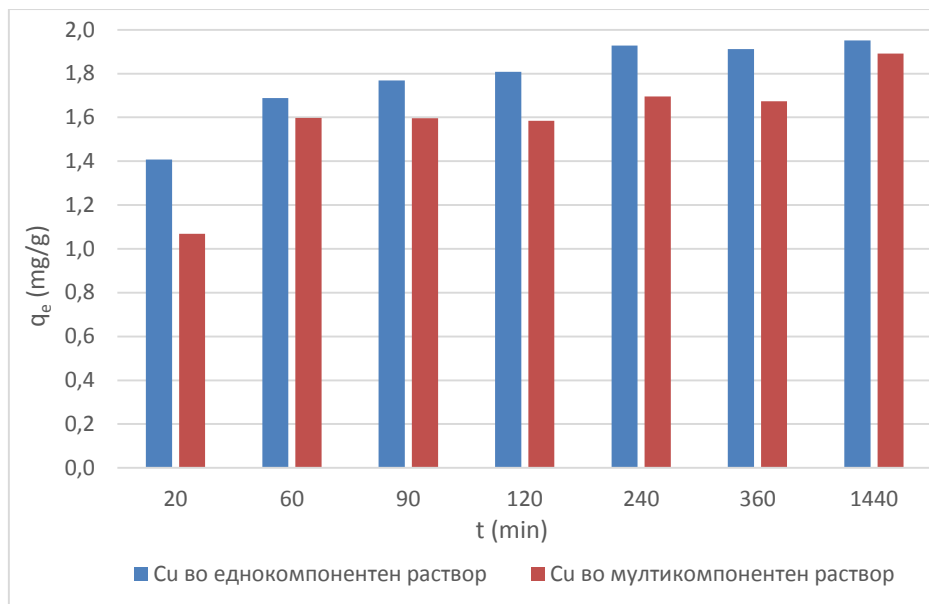
Figure 22. Effect of initial solution concentration on the adsorption efficiency onto clinoptilolite

5.1.3.4. Ефект од мултикомпонентен раствор

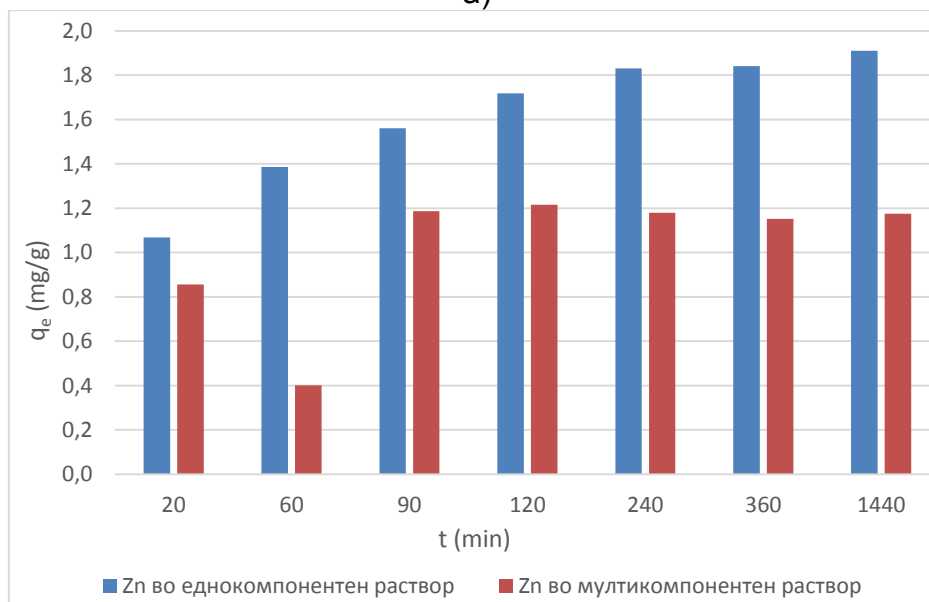
Индустриските отпадни води и киселите руднички дренажи обично содржат повеќе различни метални јони. Овие јони имаат потенцијал да влијаат на ефикасноста на атсорбентот при третирањето на отпадните води, а тоа се должи на нивната конкуренција за достапните места за размена на атсорбентот и во атсорбентот. Затоа е важно да се испита влијанието на конкурентски катјони при отстранувањето на секоја материја што го загадува растворот. Експериментите се извршени со цел да се испита влијанието на присуството на конкурентните катјони на индивидуалната атсорпција на Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb од раствор кој содржи мешавина од сите 4 метални јони, со клиноптилолит. На сл. 23 е прикажана споредба на атсорпција на сите тешки метални јони во двата случаја и тоа во еднокомпонентни и мултикомпонентни раствори.

Атсорпцијата во мултикомпонентниот раствор е значително намалена, количината на атсорбирани тешки метали од мултикомпонентниот раствор при почетната концентрација за секој катјон од 25 mg/l е намалена во однос на нивните еднокомпонентни раствори со почетната концентрација за секој катјон од 25 mg/l. Кај оловото разликата е минимална, скоро незабележителна. Кај бакарот разликата е околу 10%, додека кај цинкот и манганот разликата во атсорпцијата меѓу еднокомпонентниот и мултикомпонентниот раствор е од 25 до 50% во зависност од интервалот.

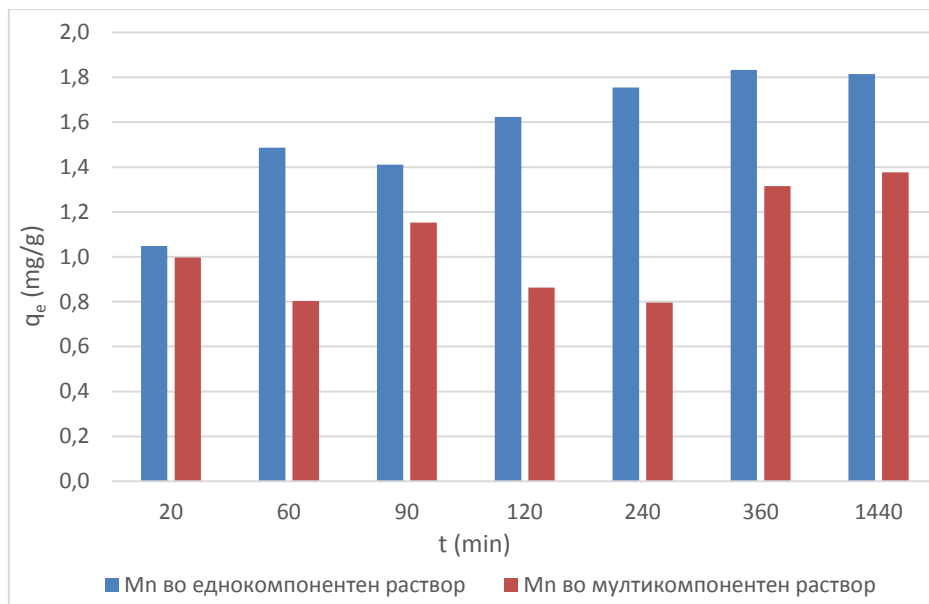
Вкупната количина на атсорбирани јони на тешки метали (сите четири катјони) по единица маса на природен зеолит е зголемена во мултикомпонентниот раствор во споредба со количината на атсорбираното во еднокомпонентниот раствор. Ова покажува дека различни механизми на атсорпција може да бидат вклучени во атсорпцијата на секој катјон од растворот (Motsi, 2010).



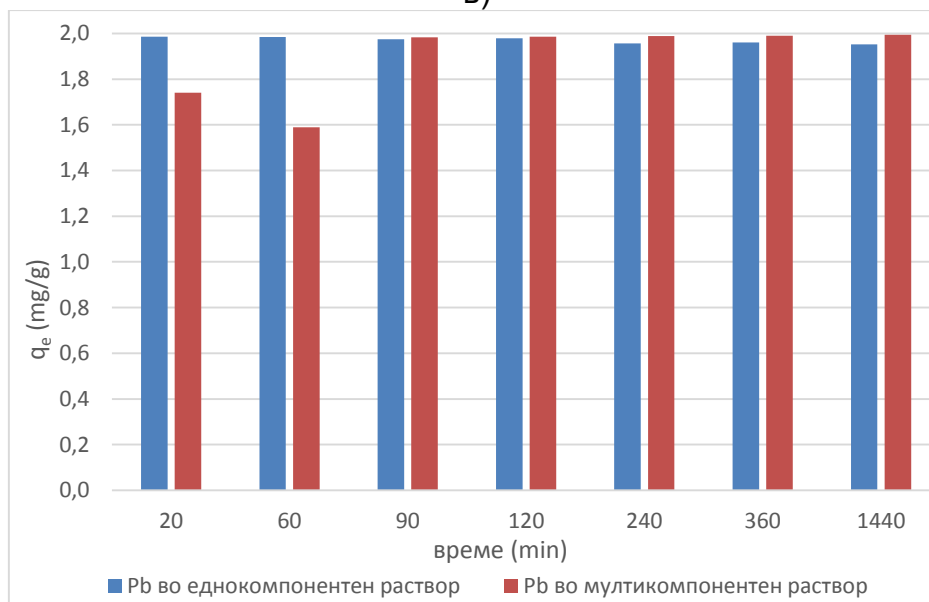
a)



б)



в)



г)

Слика 23. Споредба на адсорпциониот капацитет на природниот зеолит за Cu, Zn, Mn и Pb од еднокомпонентни и мултикомпонентни раствори при pH 3.5, маса на клиноптилолитот 5 g и почетна концентрација на растворот 25 mg/l
Figure 23. Comparison of the adsorption capacity of natural zeolite for Cu, Zn, Mn and Pb from single and multi – component solutions at pH 3.5, clinoptilolite mass 5 g and initial concentration 25 mg/l

а) Pb

б) Zn

в) Mn

г) Pb

5.1.4. МОДЕЛИРАЊЕ НА КИНЕТИКАТА

Моделирањето на кинетиката е спроведено за да се определи најбавниот чекор на реакцијата преку кој би се определила вкупната брзина на реакцијата во отстранувањето на тешките метали од раствор со помош на природен зеолит, што би се искористило при дизајнирање.

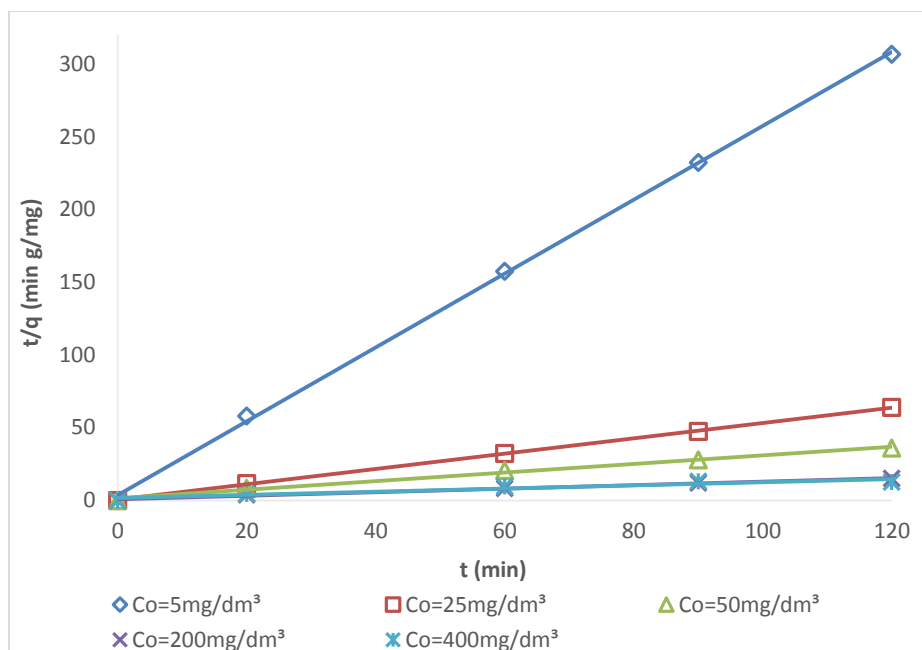
Постојат неколку кинетички модели што може да бидат користени за определување на вкупната брзина на реакцијата на процесите. Во ова истражување се користени следните модели:

- псевдокинетички модел од втор ред,
- моделот на Weber и Morris,
- моделот на Furusawa и Smith.

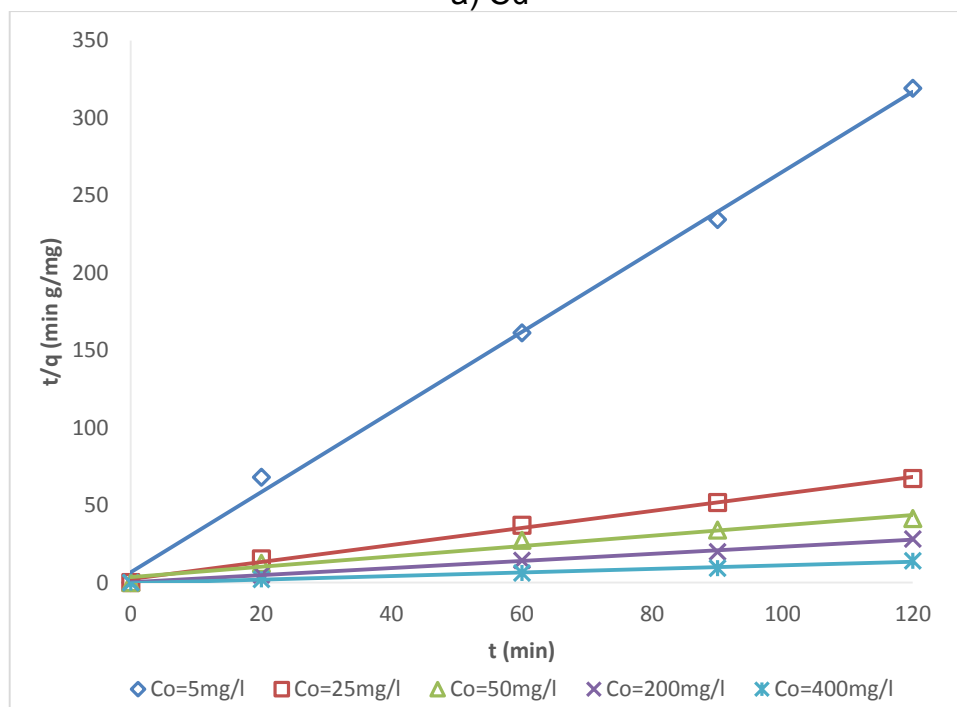
5.1.4.1. Моделирање на резултатите со псевдокинетички модел од втор ред

Псевдокинетички модел од втор ред се користи за да се испита дали хемиската реакција помеѓу јоните на тешките метали и активните места внатре во честичките на клиноптилолитот и на неговата надворешна површина претставува најбавниот чекор од вкупната реакцијата преку кој би се контролирала и определила вкупната брзина на реакцијата.

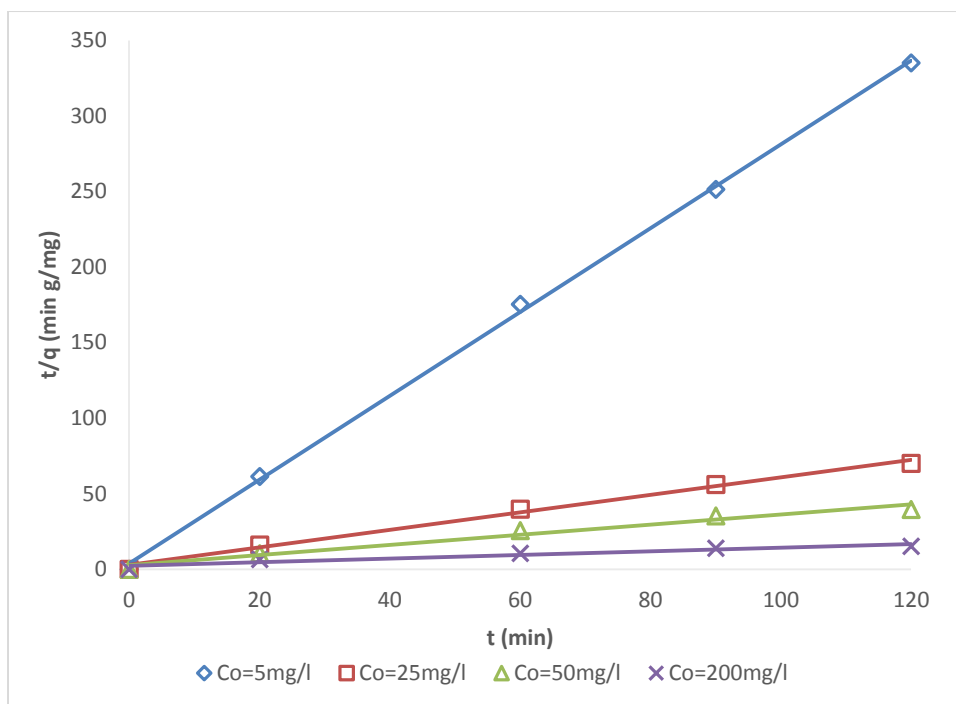
Атсорпционите експерименти се спроведени со мешање на 5 g клиноптилолит во 400 ml од еднокомпонентен раствор кој содржи одредена концентрација на метални јони, при температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и pH вредност 3.5. Еден од споменатите услови во поглавје 4.9.1 е тестиран, а тоа е дали константата на брзината останува константна со промена на почетната концентрација на јоните на тешките метали во растворот. Добиените резултати за атсорпцијата на Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} од клиноптилолитот се опишани со равенката за псевдокинетички модел од втор ред. Ова се постигна со исцртување на t/q наспроти t , како што е прикажано на сл. 24.



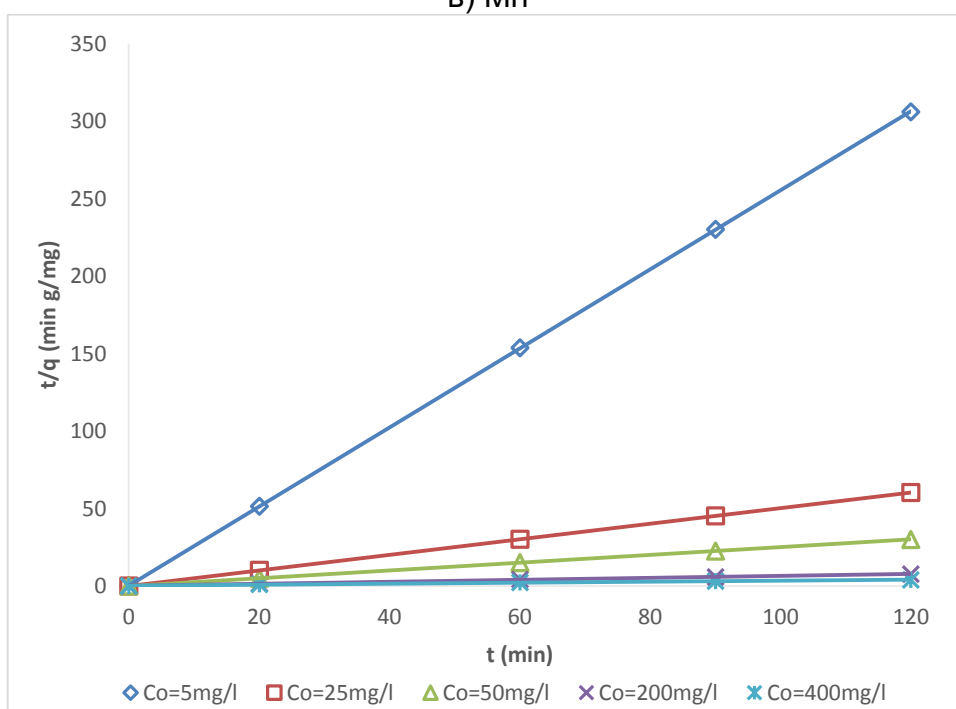
a) Cu



b) Zn



б) Mn



г) Pb

Слика 24. Ефект на почетната концентрација на метални јони во раствор врз константа на брзината на реакцијата

Figure 24. Effect of initial metal concentration in solution on the reaction rate constant

а) Cu

б) Zn

в) Mn

г) Pb

Експерименталните податоци (сл. 24) добиени за ефектите од почетната концентрација на растворот со метални јони добро ни се опишуваат со

псевдокинетичкиот модел од втор ред, како и што се очекуваше, тоа покажува дека хемисорпцијата зазема место при отстранување на тешките метали од растворот со помош на клиноптилолит (Motsi, 2010). Но од табела 14 може да се виде дека константата на брзината, k_2 , за отстранување на катјони од растворот не е константна при различна почетна концентрација на растворот. Оваа неконстантност се повторува за сите четири испитувани тешки метали. Нејзината вредност се намалува со зголемувањето на почетната концентрација на јони во растворот. Овој недостаток на константност е доказ дека дури и покрај тоа што резултатите покажаа добро совпаѓање со кинетичкиот модел, хемисорпцијата не ја контролира брзината на реакцијата кај ниту еден од испитуваните тешки метали.

Табела 14. Промена на константа на брзина при различни почетни концентрации

Table 14. Variation of rate constant with different initial concentration

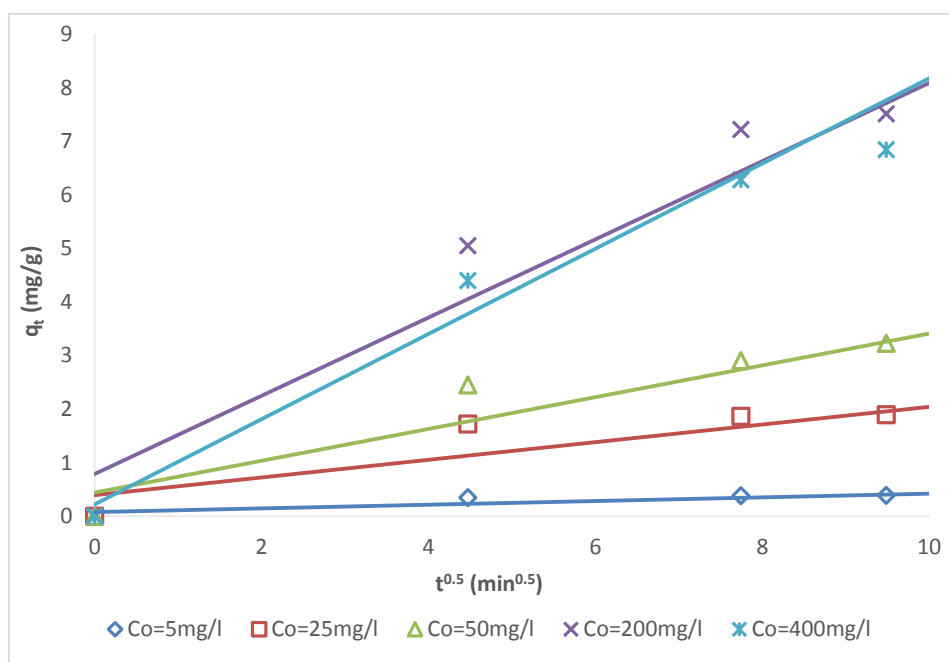
C_0 (mg/l)	Cu			Zn		
	k_2	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
5	1.9772	0.3943	0.9996	1.0086	0.3868	0.9974
25	0.573	1.8997	0.9997	0.1243	1.8215	0.9954
50	0.0609	3.3852	0.9932	0.0303	2.9940	0.9668
200	0.0188	8.2169	0.99	0.2491	4.3630	0.9974
400	0.0069	9.2421	0.8999	0.0519	8.7032	0.9925

C_0 (mg/l)	Pb			Mn		
	k_2	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
5	20,3014	0,3919	1	2,0138	0,3606	0,9993
25	9,4106	1,9912	1	0,1193	1,7268	0,9932
50	2,0193	3,9904	1	0,0405	2,9904	0,9697
200	0,0193	15,8228	0,9964	0,0064	8,3333	0,9169
400	0,0056	30,5810	0,9912			

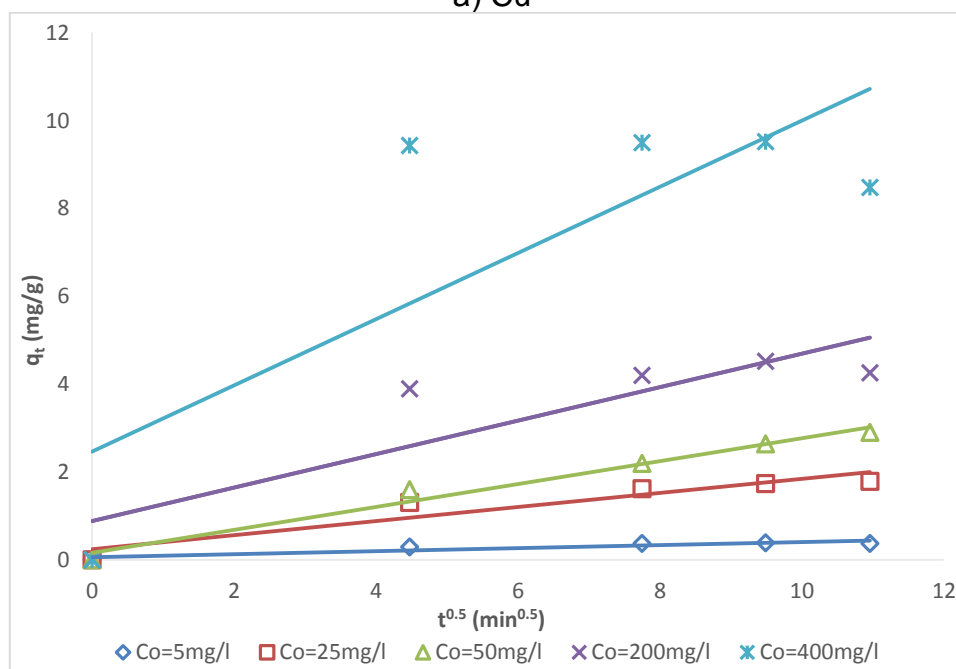
5.1.4.2. Моделирање на резултатите со моделот на Weber и Morris

Моделот на Weber и Morris е користен за определување на коефициентот на дифузија во внатрешноста на честичката.

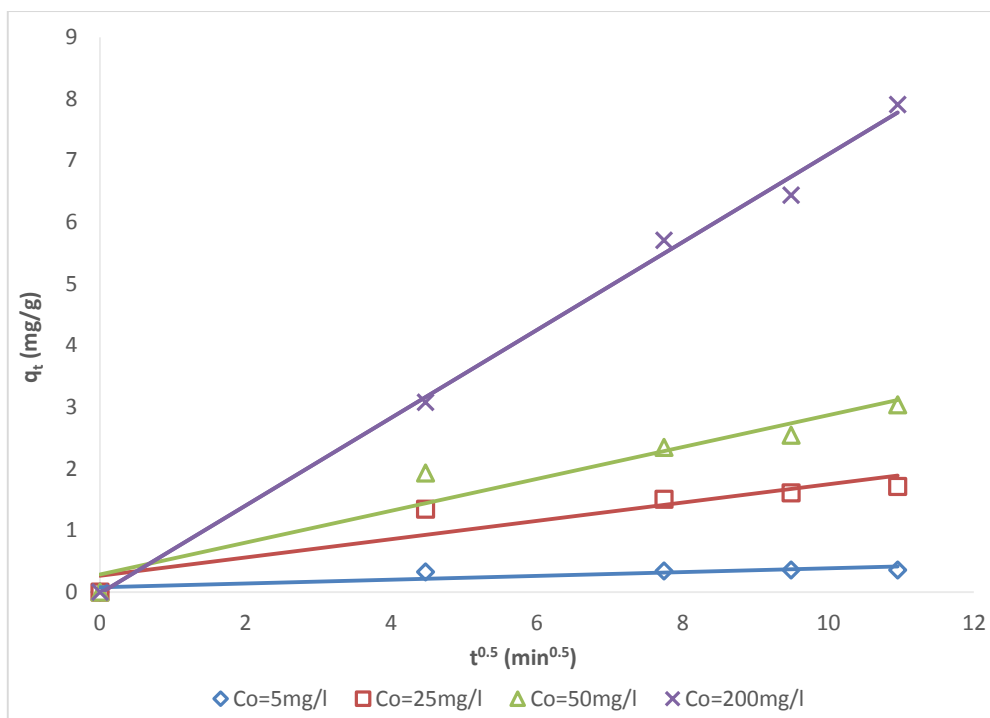
Резултатите од атсорпционите експерименти се добиени со мешање на 5 g клиноптилолит во 400 ml од еднокомпонентен раствор кој содржи одредена концентрација на метални јони, при температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и pH вредност 3.5. Добиените резултати за атсорпцијата на Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} со помош на клиноптилолитот се опишани со равенката предложена од Weber и Morris.



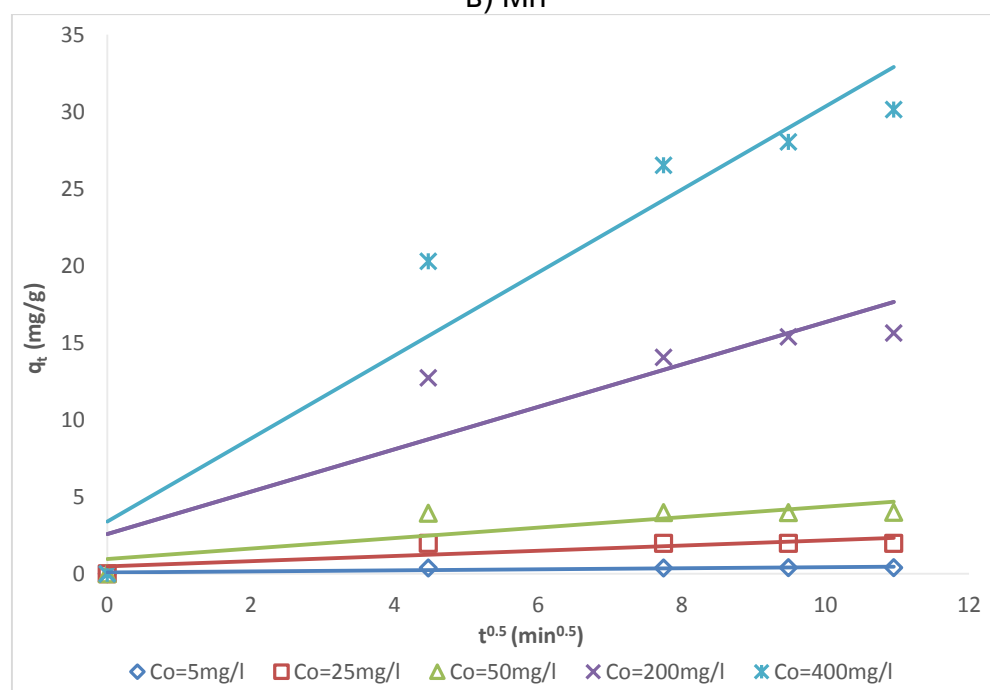
a) Cu



б) Zn



б) Mn



г) Pb

Слика 25. Дифузија во внатрешност на честичка

Figure 25. Intraparticle diffusion control

а) Cu

б) Zn

в) Mn

г) Pb

Табела 15. Добиени константи на брзина за дифузија во честичка
Table 15. Calculated the rate constant of intraparticle transport

C ₀ (mg/l)	Cu		Zn		Mn		Pb	
	k _i	R ²	k _i	R ²	k _i	R ²	k _i	R ²
5	0,0343	0.7858	0.0345	0.8522	0.0311	0.7689	0.0334	0.7013
25	0,1648	0.7635	0.1606	0.891	0.1484	0.8543	0.1697	0.6984
50	0,2964	0.8918	0.2611	0.9791	0.2587	0.9333	0.3406	0.7043
200	0,7301	0.9347	0.3815	0.7734	0.7122	0.996	1.376	0.8413
400	0,7954	0.9666	0.7531	0.6305			2.6944	0.9197

Според Weber и Morris, доколку најбавниот чекор преку кој се определува вкупната брзина на реакцијата е дифузијата во честичката, тогаш на графиконот треба да добиеме права линија која минува низ точките, со пресек еднаков на нула. Ако графиконот не е целосно линеарен и уште повеќе не поминува низ точките, тогаш внатрешната дифузија не може да биде вклучена како единствен механизам, а константата на брзината на дифузијата во честичката се определува од наклонот на кривата.

Според оваа теорија, вредноста на пресекот s ни ја дава дебелината на граничниот филм, односно колку е поголема вредноста на пресекот, толку е поголем ефектот на граничниот филм. Ако вредноста на константата на брзината на дифузијата во честичката е мала, тогаш граничниот филм има помало значајно влијание за механизмот на дифузијата што настанува при адсорпцијата (Okewale, 2013).

Од моделираните резултати може да се забележи дека кај испитувањата направени за бакар, цинк и олово, пресекот дава вредности различни од нула. Овие вредности на пресекот ни покажуваат дека дифузијата во честичката не ја контролира целокупната брзина на адсорпцијата во раните фази (B.H. Nameed, 2008). Кај испитувањата направени за манган, пресекот дава вредности различни, но многу блиски до нула, што значи дека ефектот на граничниот филм е мал.

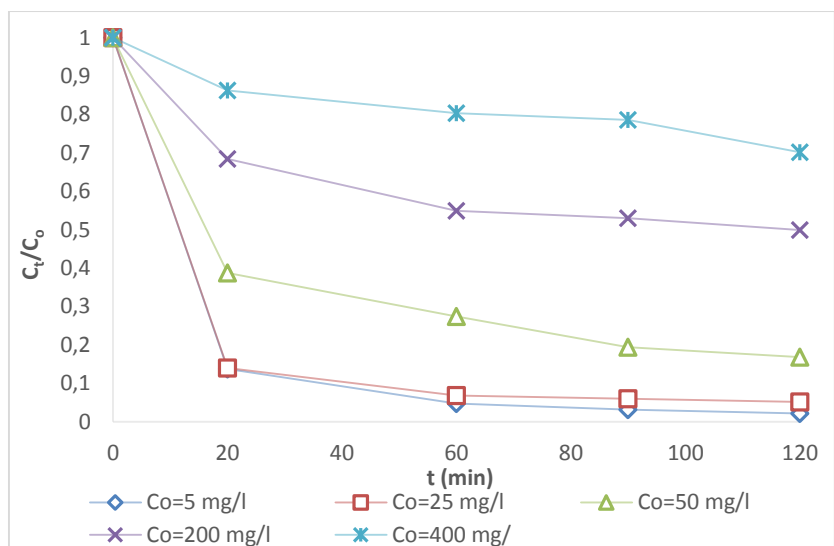
Како што може да се види од сл. 25 за сите испитувани тешки метали графиконот е линеарен, но од табела 15 според коефициентот на корелација R^2 може да се види дека правите не поминуваат низ точките. Ова значи дека дифузијата во внатрешноста на честичката не е единствен механизам кој го определува процесот на адсорпција.

5.1.4.3. Моделирање на резултатите со моделот на Furusawa и Smith

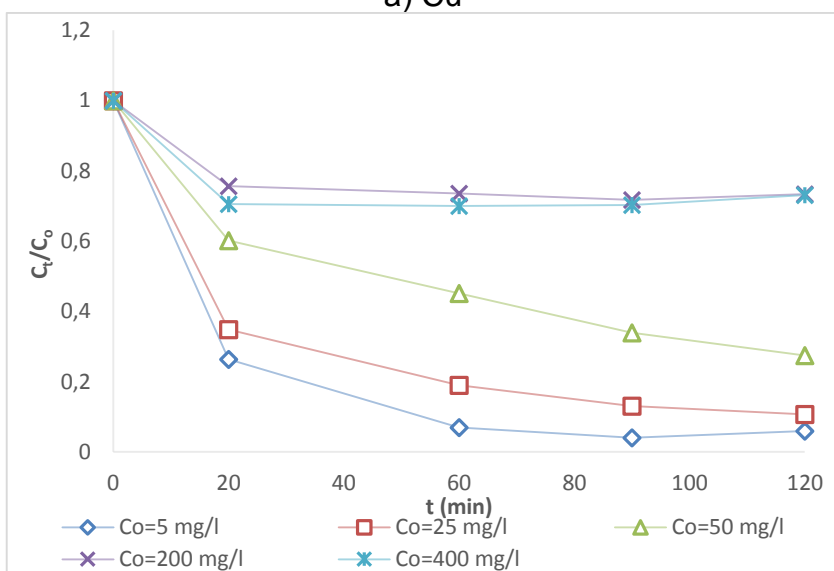
Брзината на филм дифузијата може да се определи со користење на методот предложен од Furusawa и Smith. Кај експерименти изведени со добра агитација, граничниот слој околу честичките се намалува, а со тоа се намалува и коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површината на честичката k_s , па оттука дифузијата во честичките е многу поверојатно дека ќе ја определува вкупната брзина на реакцијата (Yesim Sag, 2000).

Yesim (Yesim Sag, 2000) во неговото истражување дошол до заклучок дека со зголемувањето на концентрацијата на метални јони во растворот се намалува дифузијата на металните јони во граничниот филм. За пониска почетна концентрација на метални јони, чекорот на адсорпцијата се случува многу брзо што се должи на големата разликата во концентрација помеѓу површината на адсорбентот и граничен слој.

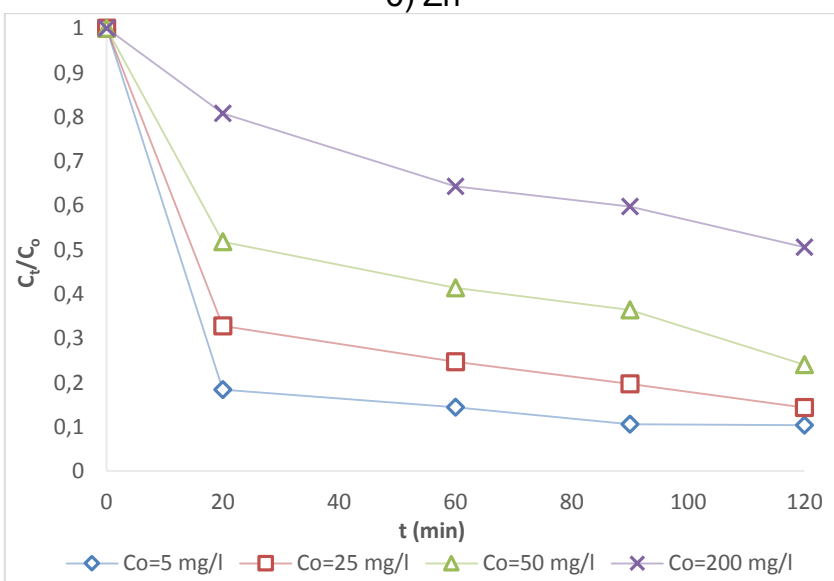
Добиените резултати од експериментите се интерполирани со моделот предложен од Furusawa и Smith и се прикажани на сл.26 и 27 и табела 16. Од графиконот $\ln[(C_t/C_o)-(1/(1+m_s k_l))]$, наспроти времето t , треба да добиеме права линија. Градиентот од правата линија е $-[(1+m_s k_l)/(m_s k_l)] \cdot k_s S_s$, па коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површината на честичката k_s од овде е одреден и е прикажан во табела 16.



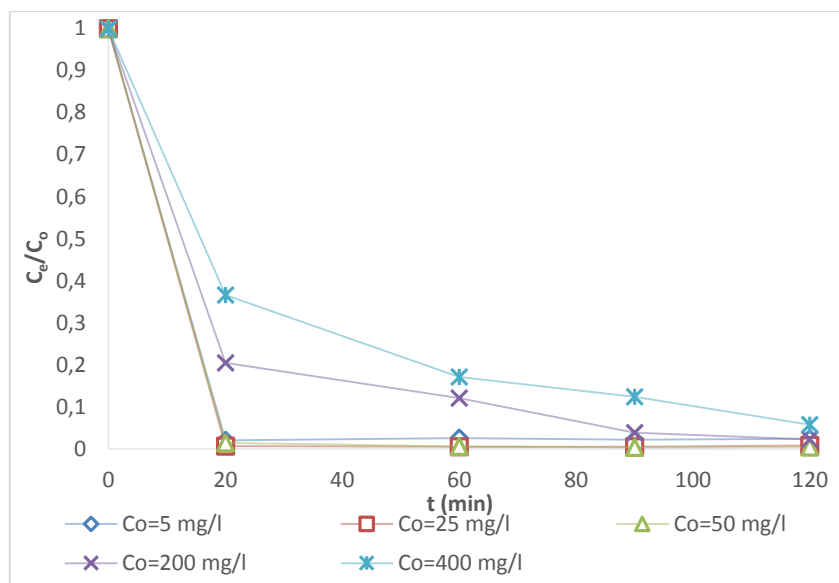
a) Cu



b) Zn



c) Mn



г) Pb

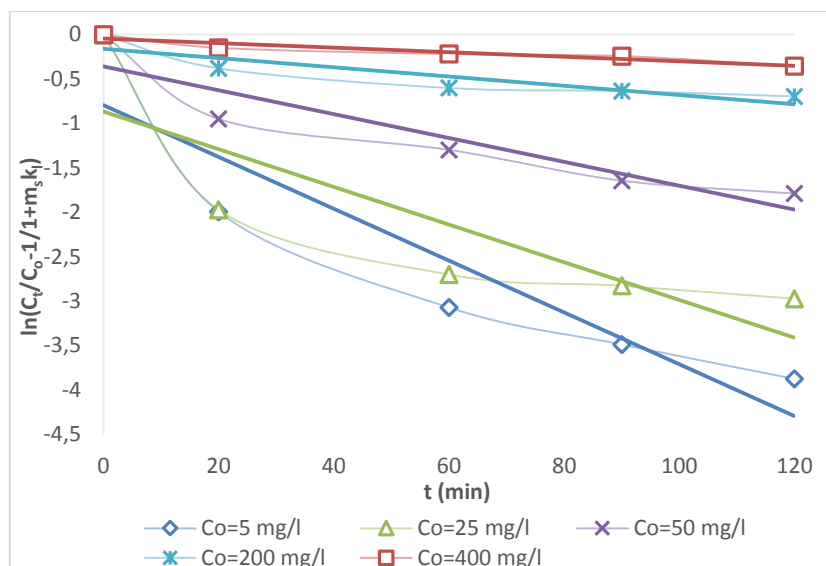
Слика 26. Модел на филм дифузија според C_t/C_0 во однос на времето
Figure 26. External mass transfer diffusion model according C_t/C_0 vs. time

а) Cu

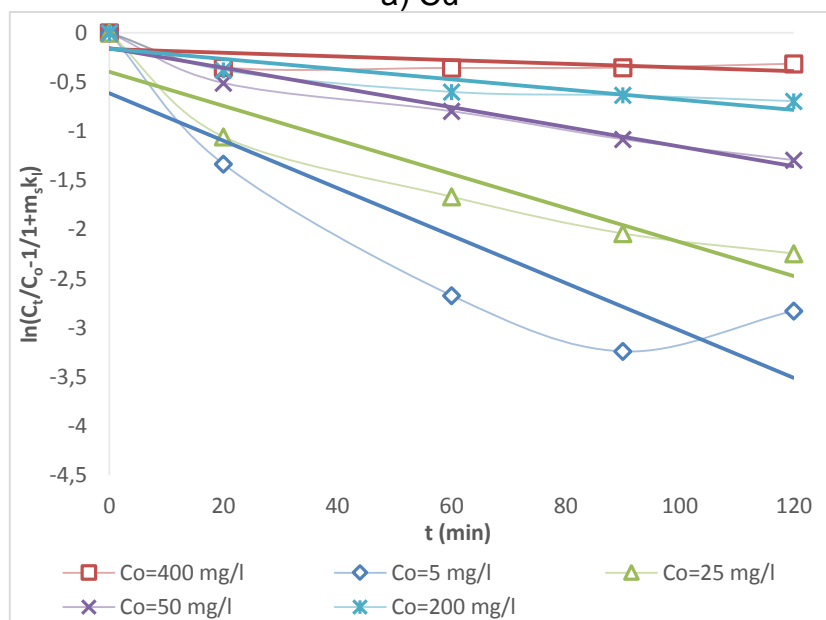
б) Zn

в) Mn

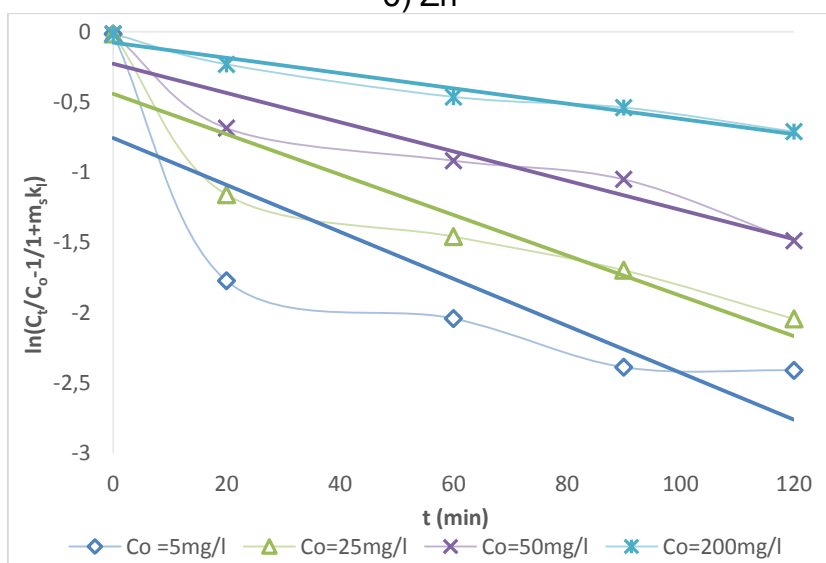
г) Pb



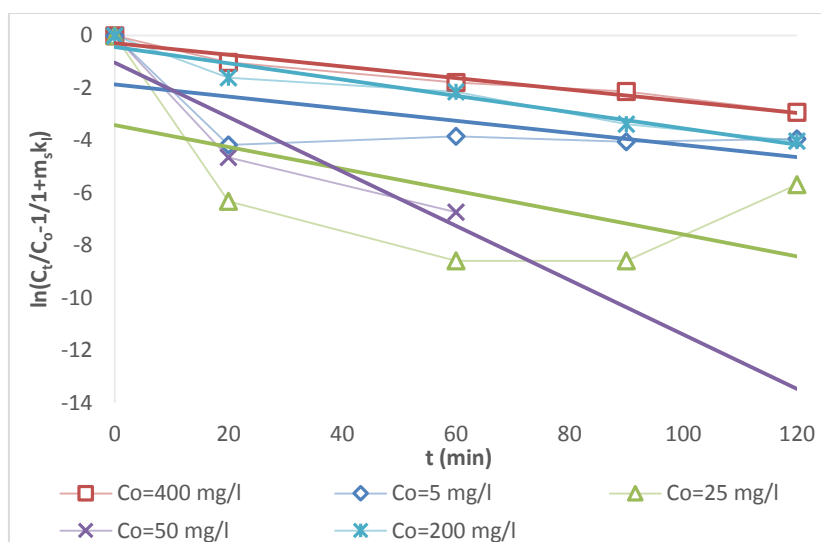
a) Cu



b) Zn



c) Mn



г) Pb

Слика 27. Интерполација на модел на филм дифузија според $\ln[(C_t/C_0) - (1/(1+m_s k_l))]$ во однос на времето

Figure 27. Fitting external mass transfer diffusion model according $\ln[(C_t/C_0) - (1/(1+m_s k_l))]$ vs. time

а) Cu

б) Zn

в) Mn

г) Pb

Табела 16. Добиени коефициенти за филм дифузија
Table 16. Calculated film mass transfer coefficients

C ₀ (mg/l)	Cu		Zn		Mn		Pb	
	k _s (cm/s)	R ²	k _s (cm/s)	R ²	k _s (cm/s)	R ²	k _s (cm/s)	R ²
5	0.00118	0.8488	0.00098	0.7924	0.00067	0.6861	0.00093	0.3995
25	0.00086	0.7161	0.00070	0.8869	0.00057	0.8304	0.00168	0.3411
50	0.00054	0.8584	0.00040	0.9474	0.00042	0.8931	0.00418	0.8442
200	0.00021	0.8041	0.00021	0.8041	0.00022	0.9637	0.00125	0.9443
400	0.00010	0.9076	0.00008	0.3578			0.00089	0.9653

Од добиените вредности за коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површината на честичката, k_s , може да се заклучи дека граничниот филм околу честичката е намален и сличен за секоја почетна концентрација на растворот скоро за сите испитувани тешки метали, па оттука дифузијата во честичките е поверојатно да биде чекорот преку кој ќе се определи брзината на адсорпцијата. Ова се совпаѓа со тврдењето дека при добро мешање граничниот филм околу честичката е многу намален, намалувајќи се и коефициентот k_s .

Според коефициентот на корелација R^2 може да се заклучи дека интерполацијата со овој метод не дава многу добри резултати, бидејќи коефициентот е различен при секоја почетна концентрација за секој испитуван метал. Ова ни покажува дека применливоста на овој модел за ова истражување е мала, како и веројатноста дека брзината на адсорпцијата е контролирана од филм дифузијата.

5.1.5. ДИСКУСИЈА НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Испитуваниот клиноптилолит е природен материјал со голема порозност, чијашто порозна структура може да се смести во широк спектар на катјони, како Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Овие позитивни јони може да се разменат за други кога ќе дојдат во контакт, т.е. преку јонска размена или преку адсорпција и на тој начин да ги извлечат тешките метали од водата.

Од испитувањето на хемиската рамнотежа е одреден максималниот капацитет на клиноптилолитот за отстранување на бакар, олово, цинк и манган и како резултат на тоа е направена и споредба на селективноста за овие катјони.

Максималниот капацитет на клиноптилолитот за отстранување на бакар, цинк, манган и олово е 4.68, 4.065, 4.107 и 30.14 mg/g соодветно. Според овие вредности се добива и селективната серија: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, која е слична со серијата добиена според хидратниот радиус, но промената на местото на манганот со цинк, поточно доаѓањето на манганот пред цинкот, укажува на поголемо влијание на хидратната енталпија, бидејќи манганот има помала енергија од цинкот, во споредба со хидратниот радиус.

Добиените експериментални податоци успешно се моделирани со помош на Ленгмировирте и Фројндлиховите адсорпциони изотерми. Ленгмировата изотерма дава подобра интерполација кај резултатите од експериментите направени при рН вредност на растворот од 3.5 и 4.5, но при рН вредност од 2.5 подобра интерполација има со Фројндлиховата изотерма. Од добиените коефициенти за хетерогеност се доаѓа до заклучок дека клиноптилолитот е хетероген минерал, а од споредбата на рН вредноста пред и по третманот може да се заклучи дека клиноптилолитот има пуферна моќ.

Од испитувањето на кинетиката се покажа дека работните услови, како што се: почетната концентрација на метални јони во растворот, почетната рН вредност на растворот, масата на клиноптилолит и присуството на конкурентни јони во растворот влијаат на адсорпциониот капацитет и ефикасноста на клиноптилолитот.

Со зголемувањето на почетната концентрација на метални јони во растворот се зголемува количината на адсорбирани тешки метали (q_e), но се намалува ефикасноста на отстранување на истите. Со зголемување на почетната концентрација на тешки метали во растворот (5-400 mg/l), процентот

на адсорбирани јони се намалува од 97% на 29% за бакарни јони, од 94% на 26% за цинкови јони, од 89% на 49% за јони на манган и од 99,5% на 94% за оловни јони.

Со зголемувањето на масата на клиноптилолит во растворот се зголемува адсорпцијата на тешки метали, затоа што масата на адсорбентот е зголемена, па за адсорпција се достапни повеќе места по единица маса на адсорбент.

Со намалувањето на pH вредноста на растворот, од 4.5 до 2.5, се намалува ефикасноста на клиноптилолитот за отстранувањето на тешките метали, затоа што H^+ јоните се натпреваруваат со тешките метални катјони за истите разменливи места. Отстапување има само кога станува збор за оловни јони, кога pH вредноста на растворот нема значително влијание врз адсорпцијата.

Кај овие испитувања во првите 20 до 60 минути отстранувањето на тешките метали е најголемо, поточно, се јавува брза почетна адсорпција, проследена со опаѓање на брзината. Оваа почетна фаза на брза адсорпција повеќе одговара на јонска размена во микропорите на површината на клиноптилолитот во првите минути. Движечката сила на адсорпцијата во почетокот е многу висока и ова резултира со повисока почетна адсорпциона брзина. Сепак, по почетниот период, адсорпцијата станува побавна, што може да се должи на побавна дифузија на катјоните во внатрешните пори на клиноптилолитот. Катјоните потоа ги окупираат разменливите позиции во рамките на кристалната структура.

Потврда дека во процесите на отстранување на тешките метали од растворот е и јонската размена, особено во првите 20-тина минути, е регистрираното присуство на Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ во растворот.

Адсорпцијата во мултикомпонентниот раствор во споредба со адсорпцијата во еднокомпонентен раствор е значително намалена кај испитуваните тешки метали, освен кај оловото, каде што разликата е минимална, скоро незабележителна. Кај бакарот разликата е околу 10 процентуални единици, додека кај цинкот и манганот разликата во адсорпцијата меѓу еднокомпонентниот и мултикомпонентниот раствор е од 25 до 50 процентуални единици во зависност од интервалот.

Според моделирањето: псевдокинетички модел од втор ред, моделот на Weber и Morris и моделот на Furusawa и Smith, може да се заклучи дека

најбавниот чекор на реакцијата, преку кој би се определила вкупната брзина на реакцијата, не е строго дефиниран. Може да се претпостави дека дифузијата во граничниот слој околу честичките и дифузијата во честичките заемно ја контролираат брзината на адсорпција.

5.2. ИСТРАЖУВАЊА СО СТИЛБИТ

5.2.1. КАРАКТЕРИСТИКИ НА СТИЛБИТ

Друга користена природна сировина во ова испитување е зеолитизиран туф од наоѓалиштето Ветуница, кое е лоцирано во северните маргинални делови од познатата Кратовско-злетовската вулканска област во Република Македонија. Зеолитизираниот туф е богат со Стилбит ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) околу 27% (K. Blazev, 2012 и K. Blažev, 2014). Во табелите 17 и 18 се дадени хемискиот состав и капацитетот на катјонска размена на зеолитизираниот туф.

Табела 17. Хемиски состав на зеолитизиран туф

Table 17. Chemical composition of stilbite

	Примерок/ Sample 1	Примерок/ Sample 2	Примерок/ Sample 3	Примерок/ Sample 4
SiO ₂ (%)	57,27	54,84	52,82	53,73
Al ₂ O ₃ (%)	19,24	19,94	20,89	20,56
FeO (%)	3,3	3,97	4,66	3,98
CaO (%)	4,23	4,85	4,94	5,4
MgO (%)	0,93	1,26	1,01	1,13
Na ₂ O (%)	2,67	1,55	1,87	1,78
K ₂ O (%)	2,23	2,39	2,55	2,41
TiO ₂ (%)	0,6	0,35	0,41	0,42
MnO (%)	0,06	0,05	0,06	0,06
P ₂ O ₅ (%)	0,2	0,22	0,25	0,27
LOI	9,15	11,32	10,51	10,01
Sum	99,88	99,93	99,97	99,75
Sr (ppm)	1367	1088	1128	1302
Ba (ppm)	1876	1531	1534	1756
Zn (ppm)	87,6	106	119	116
Pb (ppm)	171,2	87	104,3	132,3
Ni (ppm)	7,7	6	8,1	7,8
Cu (ppm)	44,6	33,8	39,9	39,4
Co (ppm)	15,4	10	12,3	11,5
Cd (ppm)	0,7	0,9	1	0,9
As (ppm)	1,03	2,6	1,08	1,3

Табела 18. Капацитет на катјонска размена на зеолитизиран туф

Table 18. Cation exchange capacity

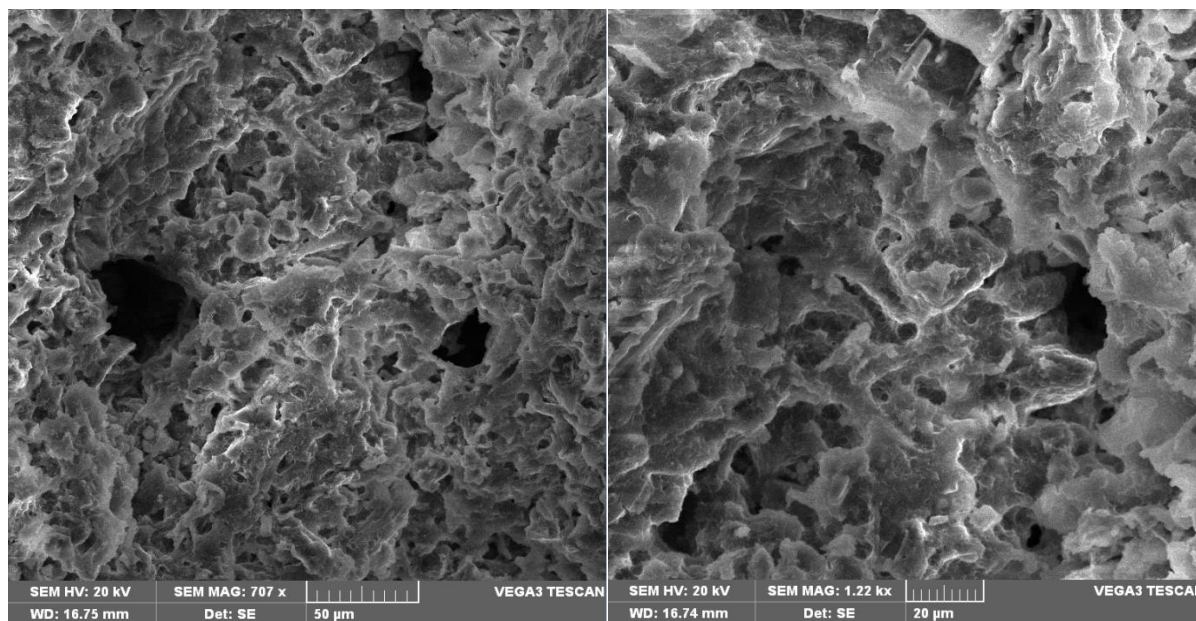
Капацитет на катјонска размена/ Cation exchange capacity				
Ca	0,21	0,21	0,22	0,22
Mg	0,08	0,09	0,09	0,08
Na	0,04	0,03	0,04	0,03
K	0,73	0,61	0,67	0,65
CECmeq/ 100 g	107	94	102	104

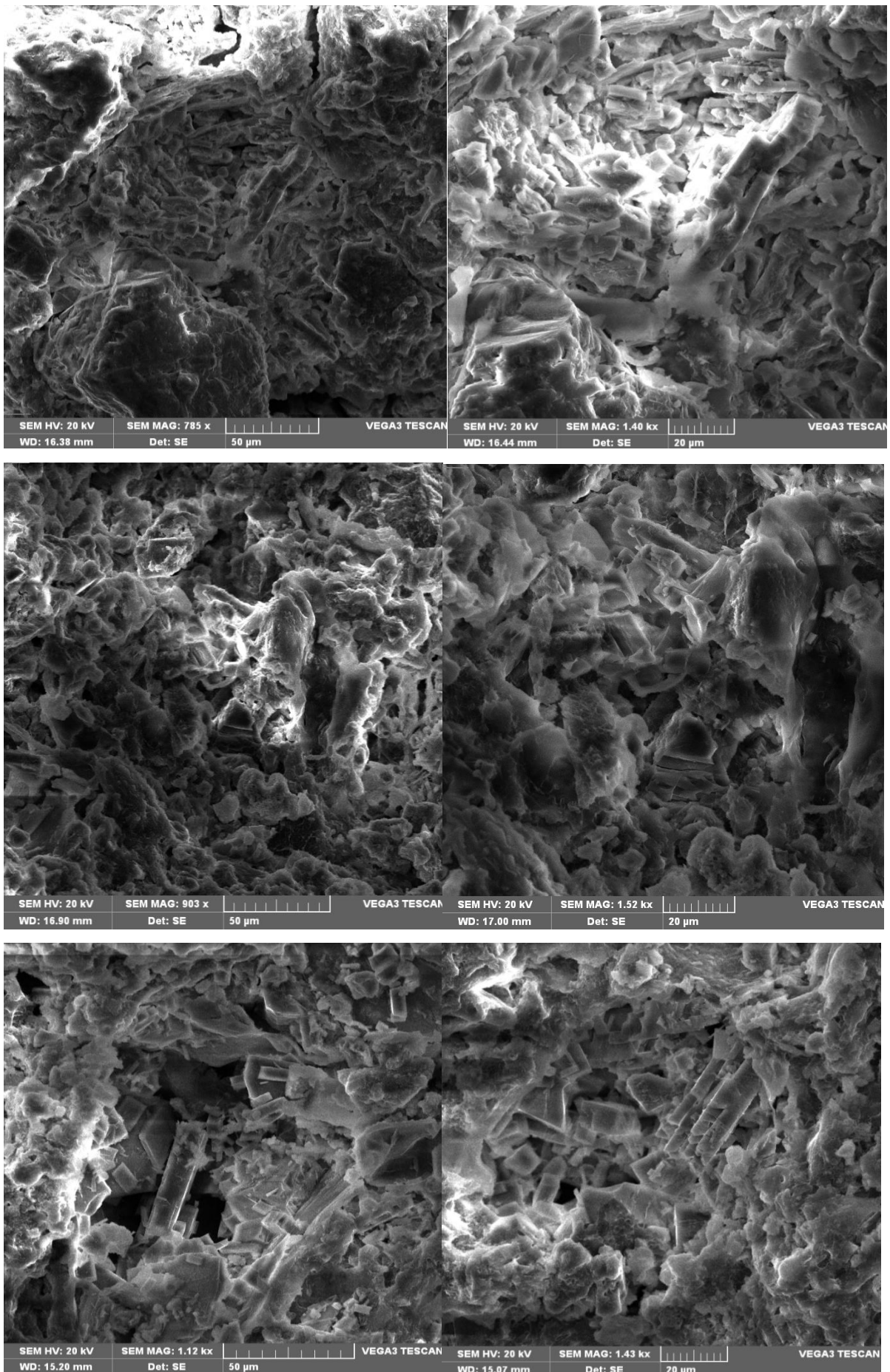
Вкупниот капацитет на катјонска размена на примероците од наоѓалиштето Ветуница се во границите од 94 до 107 meq/100 g.

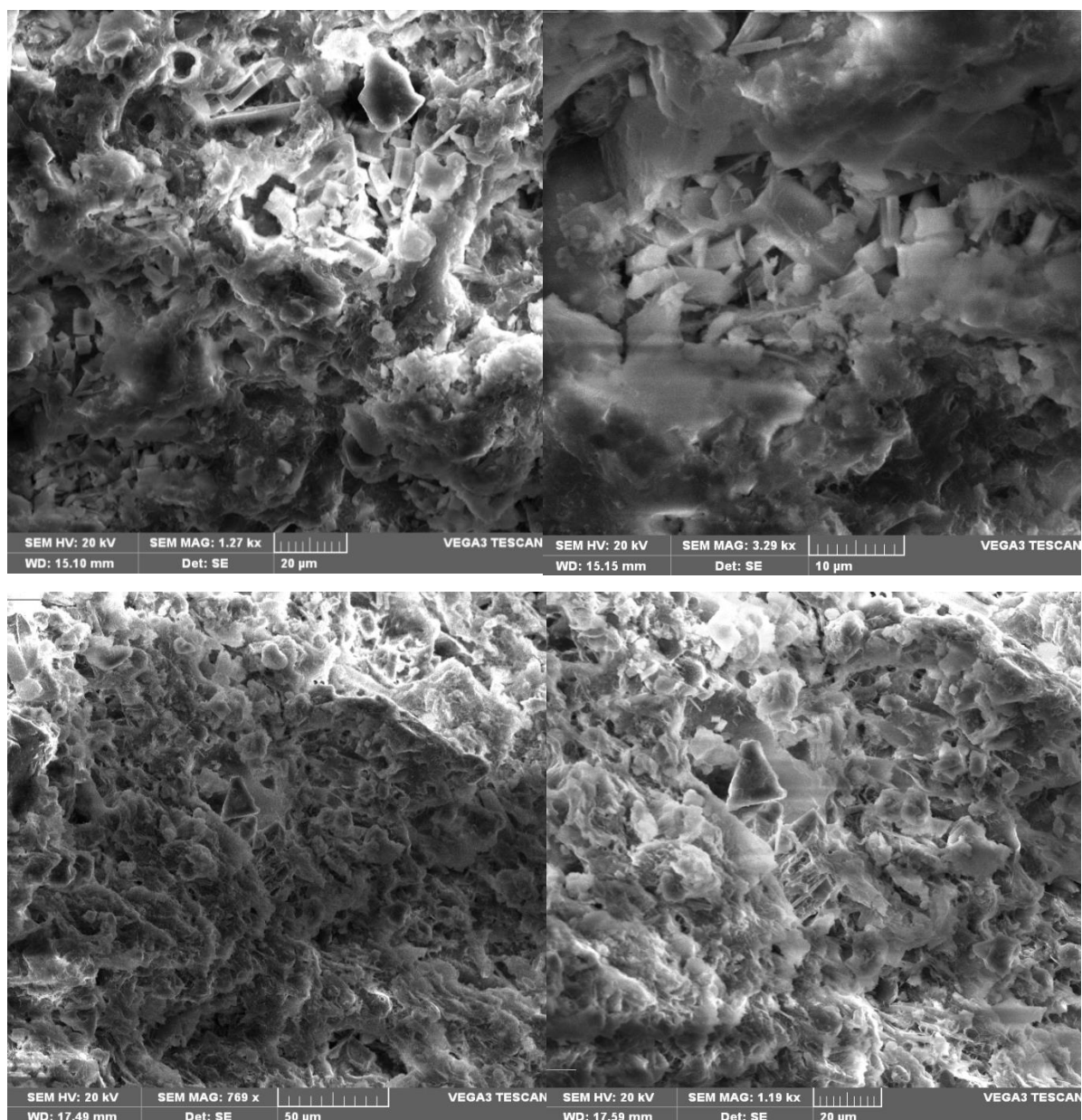
Добиената права густина на стилбитот е: $\rho_t = 1.7247 \text{ g/cm}^3$, а волуменска густина е: $\rho_v = 0.8905 \text{ g/cm}^3$. Според нив е пресметана и порозноста и е добиено дека порозноста на стилбитот е $\varepsilon_p = 0.484$ или 48.4%.

5.2.1.1. Резултати за карактеристиките на стилбитот користејќи VEGA3 LM електронски микроскоп (SEM)

Микрографиите на примероците од зеолитизираниот туф се добиени од анализа направена на SEM и се дадени на слика 28. На микрографиите јасно се гледаат голем број на макропори во структурата на зеолитизираниот туф ($1 \mu\text{m} \leq d_{\text{pore}} \leq 2 \mu\text{m}$). Примероците на зеолитизираниот туф претходно се измиени со дестилирана вода, за да се отстранат честички на прашина, несаканиот јалов материјал од површината на примерокот, оставајќи ја почиста површината и подобро се дефинира кристалната структура.





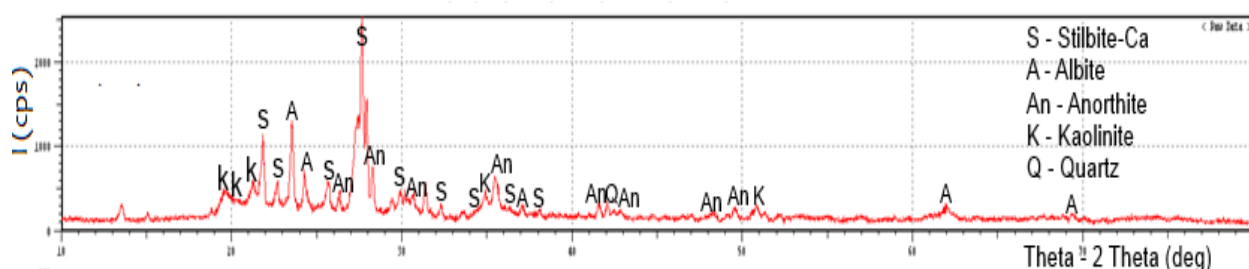


Слика 28. Микрографи на примероци од стилбит
Figure 28. Micrographs of stilbite samples

5.2.1.2. Резултати од испитувањето на XRD

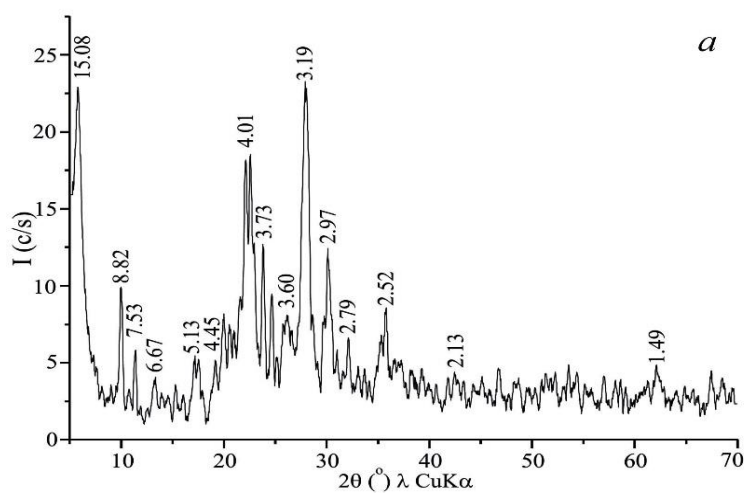
Резултатите добиени од анализите направени на X-Ray Diffractometer 6100 од Shimadzu се споредени со базата на податоци одржувана од страна на International Centre for Diffraction Data, со цел да се идентификуваат примероците.

Резултатите покажуваат дека зеолитизираниот туф содржи стилбит што може да се види на слика 29.



Слика 29. X-Ray дифракција на стилбит
Figure 29. X-Ray diffraction of stilbite

Направените анализи ги потврдуваат резултатите добиени од К. Блажев (2012) (K. Blazev, 2012), каде што за определување на минералошкиот состав е користен Diffractometer PHILIPS од видот PW 1051, а резултатите се прикажани на слика 30.



Слика 30. X-Ray дијаграм на примерок од Ветуница
Figure 30. X-ray diagram of sample from Vetunica

5.2.2. РЕЗУЛТАТИ ОД ИСПИТУВАЊЕТО НА ХЕМИСКА РАМНОТЕЖА

Истражувањето на хемиската рамнотежа е извршено за да се одреди максималниот капацитет на стилбитот за отстранување на бакар, олово, цинк и манган и како резултат на тоа да се направи споредба на селективноста за овие катјони. За таа цел се направени следните експерименти: 5 g стилбит се додава во 400 ml еднокомпонентен раствор на тешки метални јони (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+}), при различна концентрација (5, 25, 50, 200 и 400 mg/l) при pH вредност 3.5. Растворот се меша 360 минути со брзина од 400 rpm. Експериментите се изведувани на собна температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Експерименталните податоци се опишани со конвенционалните математички модели за адсорпција, односно Фројдлиховите и Ленгмировите модели коишто се користат за да се предвидат можностите на адсорпција на природниот зеолит.

Резултатите од истражувањето за хемиската рамнотежа за секој катјон се презентирани и дискутирани во овој дел.

5.2.2.1. Отстранување на бакар

Податоците добиени од експериментите направени со цел да се испита хемиската рамнотежа се интерполирани со Langmuir и Freundlich адсорпциони изотерми. Вредностите на параметрите за двете изотерми се прикажани во табела 19.

Табела 19. Константи добиени од рамнотежни адсорпциони изотерми за отстранување на бакар од раствор со помош на стилбит
Table 19. Calculated equilibrium adsorption isotherm constants for the uptake of copper from solution by stilbite

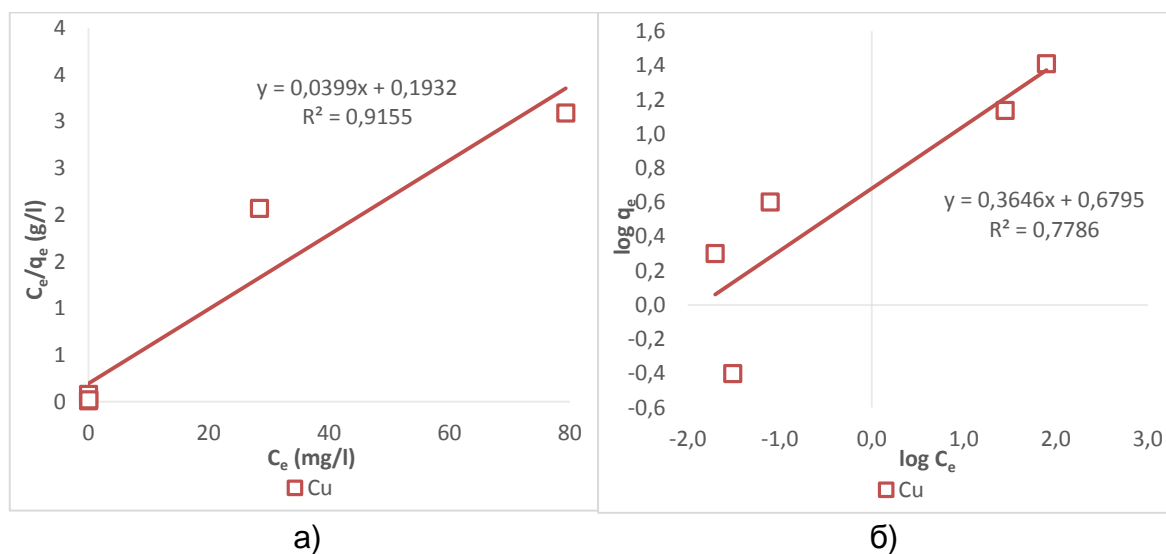
Cu	Експеримент		Langmuir				Freundlich			
	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_m (mg/g)	k_l (l/mg)	R^2	R_L	k_f (l/mg)	$1/n$	n (g/l)	R^2
	25.656	79.3	25.0627	0.2065	0.9155	0.0119	4.7808	0.3646	2.7427	0.7786

Од табела 19 може да се види дека експерименталните резултати добиени за адсорпција на бакарни јони од раствор подобро се интерполираат со Ленгмировите изотерми отколку со Фројдлиховите изотерми, што може да се види од вредностите на коефициентот на корелација R^2 , кои се околу 0.9155

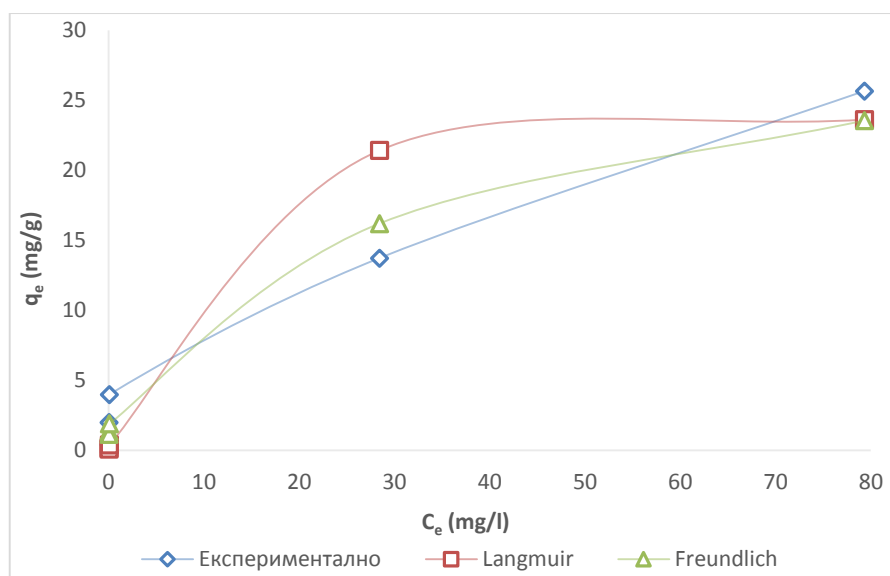
според Langmuir и 0.7786 според Freundlich. Совпаѓањето со Ленгмировите изотерми укажува на монослојно покривање на Cu^{2+} врз површината на природниот зеолит или дека слични разменливи јони со еквивалентна концентрација се разменети со Cu^{2+} .

Според Ленгмировата бездимензионална константа, наречена параметар на рамнотежа R_L прикажан во табела 19, може да се види дека адсорпцијата на бакарни јони е погодна ($0 < R_L < 1$). Додека, според Фројдслиховиот модел, вредноста на факторот на хетерогеност $1/n = 0.36$ што е помало од 1 и со што се потврдува хетерогеноста на адсорбентот што одговара со тврдењето на Parageorgiou, 2006, а бидејќи $n > 1$ се доаѓа до заклучок дека адсорпцијата е физички процес.

Интерполацијата на моделите Langmuir и Freundlich со експерименталните резултати од адсорпцијата на бакарот се прикажани графички на сл.31 и 32.

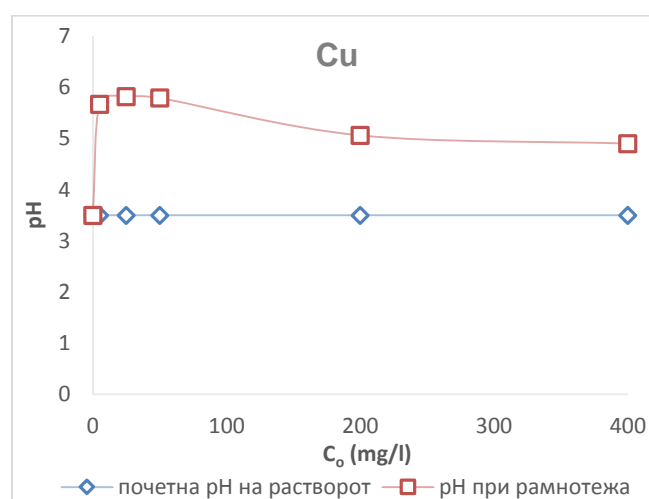


а) Ленгмирови изотерми б) Фројндслихови изотерми
Слика 31. Адсорпциони изотерми на бакар
Figure 31. Adsorption isotherms for copper



Слика 32. Рамнотежни изотерми за отстранување на бакар од раствор
Figure 32. Equilibrium isotherms for the removal of copper from solution

Како кај отстранувањето на бакар од страна на клиноптилолитот, така и кај отстранувањето со стилбитот се доаѓа до истиот заклучок - како почетната концентрација на бакарни јони се зголемува, така и износот на адсорбиран бакар по грам на природен зеолит (q_e) се зголемува. Споредувајќи го капацитетот на клиноптилолитот и стилбитот може да се забележи дека разликата е голема, односно капацитетот на стилбитот е скоро шест пати поголем од капацитетот на клиноптилолитот.



Слика 33. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа
Figure 33. Equilibrium pH change with respect to various initial copper concentrations.

Како кај испитувањата на клиноптилолитот, така и кај испитувањето на хемиската рамнотежа на стилбитот е следена промената на рН вредноста при рамнотежата во однос на почетната концентрација на бакарот (сл. 33). Рамнотежните рН вредности се поголеми од првично приспособените рН вредности и разликата помеѓу почетната рН вредност и рамнотежната рН вредност покажува опаѓачки тренд, со зголемување на почетната концентрација на бакар. Зголемувањето на рН вредноста е резултат од адсорпцијата на H^+ јоните од растворот, но како што почетната концентрација на бакар се зголемува, движечката сила на концентрацијата започнува во корист на адсорпцијата на Cu^{2+} јоните во предност на H^+ јоните, што резултира со опаѓачки тренд на рамнотежата на рН при повисока почетна концентрација на бакарот.

Највисоката рамнотежна рН вредност е околу 5.82 (сл. 33). Рамнотежната рН вредност за бакарен раствор е помала од минималната рН вредност (7.2) потребна за целосно таложење на бакарот како хидроксид (табела 7), со што не е забележан талог во текот на експериментите.

5.2.2.2. Отстранување на цинк

При рамнотежа, адсорпциониот капацитет на стилбитот за цинк при рН вредност 3.5 на растворот е прикажан во табела 20.

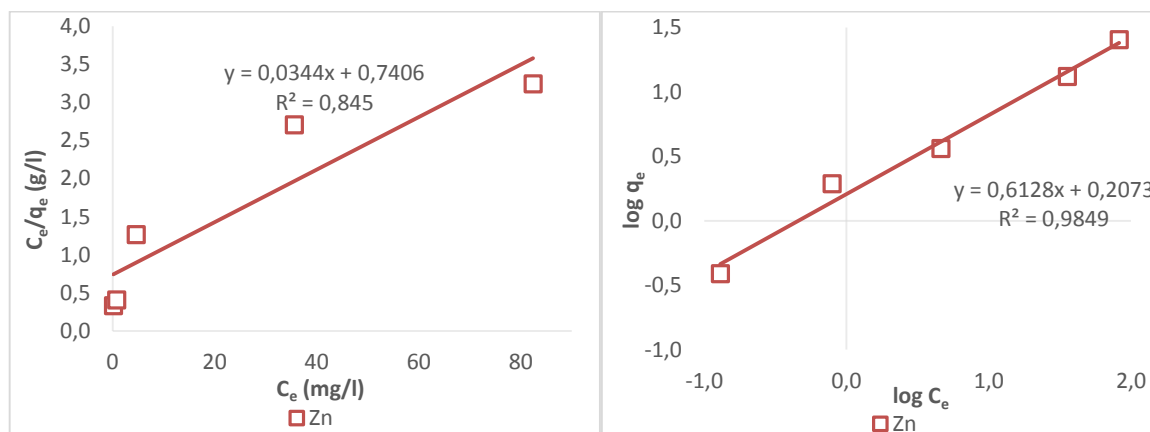
Табела 20. Константи добиени од рамнотежни адсорпциони изотерми за отстранување на цинк од раствор со помош на стилбит
Table 20. Calculated equilibrium adsorption isotherm constants for the uptake of zinc from solution by stilbite

Zn	Експеримент		Langmuir				Freundlich			
	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_m (mg/g)	k_l (l/mg)	R^2	R_L	k_f (l/mg)	1/n	n (g/l)	R^2
	25.408	82.4	29.0698	0.0464	0.845	0,0511	1.6118	0.6128	1.6319	0.9849

Споредувајќи ги резултатите добиени од извршените експерименти за стилбит со резултатите од експериментите за клиноптилолит, може да се забележи дека капацитетот на стилбитот за отстранување на цинк е шест пати поголем од капацитетот на клиноптилолитот.

Експерименталните податоци се интерполирани со Фројдливите и Ленгмировите адсорпциони изотерми. Вредностите добиени за константите и

корелационите коефициенти се прикажани во табела 20, а графичката интерпретација на моделите е прикажана на сл. 34 и 35.



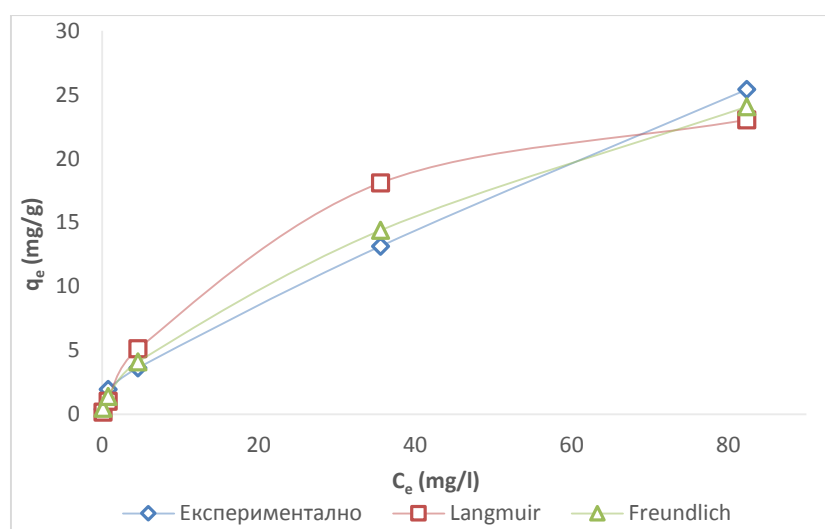
а)

б)

Слика 34. Атсорпциони изотерми на цинк

Figure 34. Adsorption isotherms for zinc

а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми

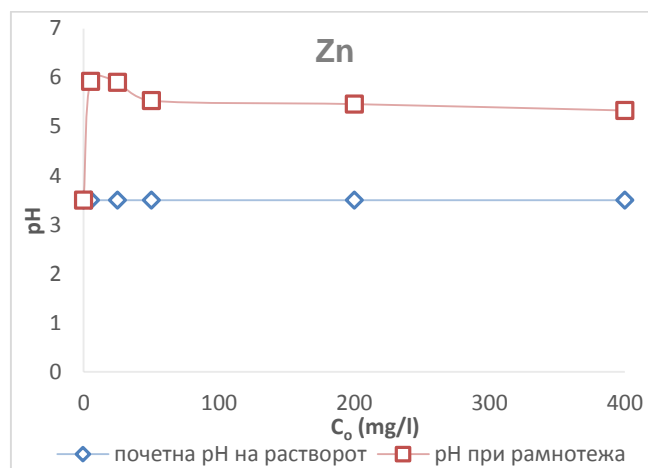


Слика 35. Рамнотежни изотерми за отстранување на цинк од раствор

Figure 35. Equilibrium isotherms for the removal of zinc from solution

Врз основа на корелациониот коефициент (R^2), подобра интерполација на атсорпционите изотерми има со Фројндлиховата изотерма и според овој модел вредноста на факторот за хетерогеност $1/n$ укажува дека стилбитот е хетероген атсорбент, а според n се потврдува дека атсорпцијата што настанува кај овие експерименти е физички процес.

Според Ленгмировата бездимензионална константа, параметар на рамнотежа, R_L може да се види дека адсорпцијата на цинкови јони е погодна ($0 < R_L < 1$).



Слика 36. Промена на рН вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации за цинк
Figure 36. Equilibrium pH change with respect to various initial zinc concentrations

На сл. 36 е претставена промената на рН вредноста при хемиска рамнотежа во однос на почетната концентрација на цинк. Рамнотежните рН вредности се поголеми од почетните рН вредности на растворот и разликата помеѓу почетната и рамнотежната рН вредност покажува опаѓачки тренд, со зголемување на почетната концентрација на цинк. Исти резултати се добиени и кај испитувањата направени за бакар, како кај стилбитот, така и кај клиноптилолитот што одговара со она што го заклучил Е. Erdem ,2004 дека природниот зеолит има буферен ефект.

Највисоката рамнотежна рН вредноста добиена при испитувањето на цинкот е 6.38 (сл.36). Рамнотежната рН вредност за цинков раствор е помала од минималната рН вредност (8.4) потребна за целосно таложење на цинкот како хидроксид (Brown, 2002).

5.2.2.3. Отстранување на манган

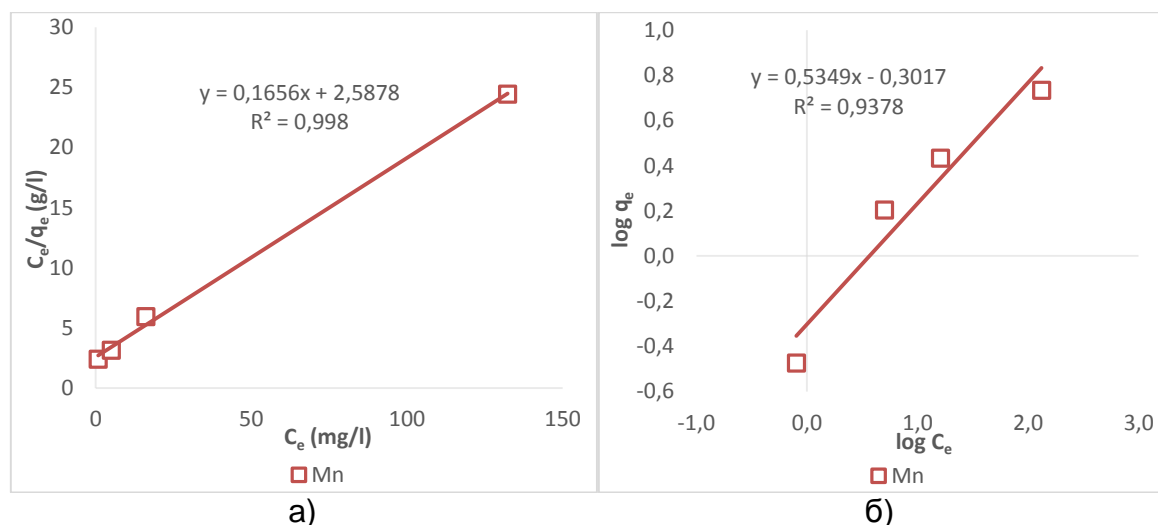
Резултатите од експериментите за одредување на капацитетот на стилбитот за адсорпција на манган, како и коефициентите добиени со интерполација на експерименталните податоци со Фројдлиховите и Ленгмировите адсорпциони изотерми, се дадени во табела 21.

Табела 21. Константи добиени од рамнотежни адсорпциони изотерми за отстранување на манган од раствор со помош на стилбит

Table 21. Calculated equilibrium adsorption isotherm constants for the uptake of manganese from solution by stilbite

Mn	Експеримент		Langmuir				Freundlich			
	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_m (mg/g)	k_l (l/mg)	R^2	R_L	k_f (l/mg)	$1/n$	n (g/l)	R^2
	5.416	132.3	6.0386	0.0640	0.998	0.0376	0.4992	0.5349	1.8695	0.9378

Графичката интерпретација на моделираните експериментални податоци со Фројдлиховите и Ленгмировите адсорпциони изотерми е прикажана на сл. 37 и 38.



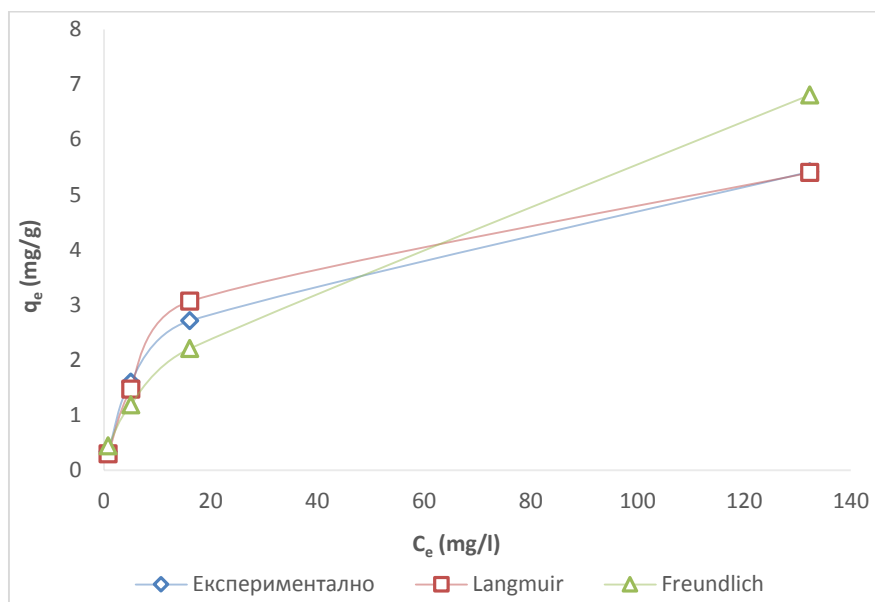
Слика 37. Адсорпциони изотерми на манган

Figure 37. Adsorption isotherms for manganese

а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми

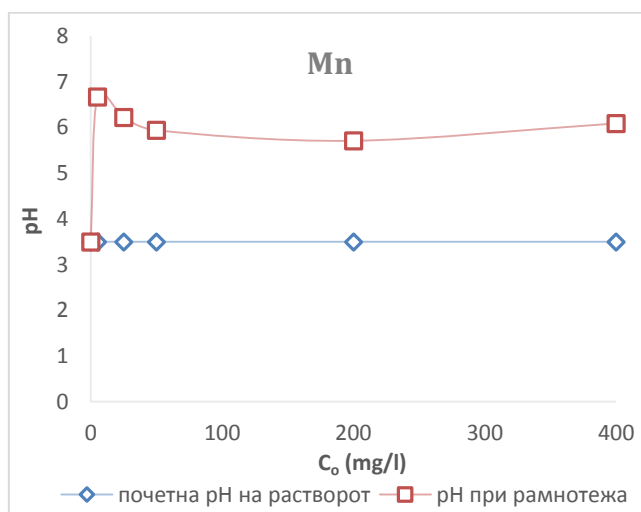
Според моделот на Freundlich и вредноста на факторот за хетерогеност $1/n$, како кај испитувањата направени за бакар и цинк, така и овде кај манганот се докажува хетерогеноста на стилбитот, а според коефициентот n се докажува дека станува збор за физички процес.

Според корелациониот коефициент (R^2), атсорпционите изотерми подобро се интерполирани со помош на Ленгмировиот модел, отколку со Фројндлиховите изотерми. Според параметар на рамнотежа, R_L , може да се види дека атсорпцијата на манган при различните pH вредности е погодна ($0 < R_L < 1$).



Слика 38. Рамнотежни изотерми за отстранување на манган од раствор
Figure 38. Equilibrium isotherms for the removal of Mn from solution

Според сл. 38 може да се утврди дека како што се зголемува почетната концентрација на катјоните на тешките метали, така и износот на атсорбиран метал по грам на стилбит (q_e) се зголемува, што се потврдни во сите досега прикажани резултати во ова истражување.



Слика 39. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации на манган
Figure 39. Equilibrium pH change with respect to various initial Mn concentrations

Како кај досега прикажаните резултати во ова истражување, така и овде се доаѓа до ист заклучок. Рамнотежните рН вредности се поголеми од почетните рН вредности на растворот и разликата помеѓу почетната и рамнотежната рН вредност покажува опаѓачки тренд, со зголемување на почетната концентрација на манган. Оваа споредба на рН вредностите е прикажана на сл. 39.

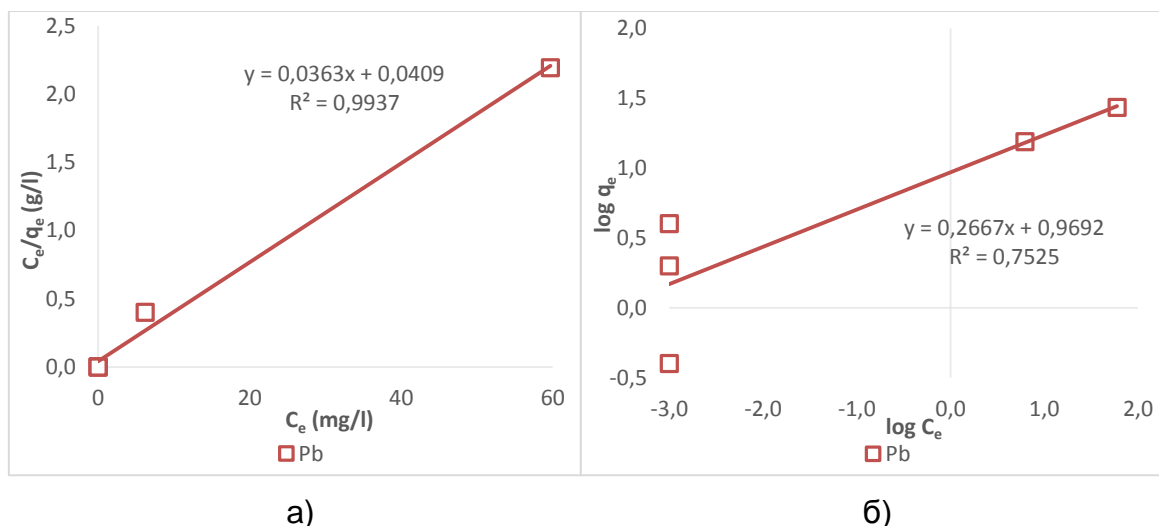
И во овој случај не дошло до таложее, бидејќи највисоката рамнотежна рН вредност добиена при испитувањето на манганот е 6.67 (слика 39) и е помала од минималната рН вредност од 10.6, што е потребна за целосно таложее на манганот како хидроксид (Brown, 2002).

5.2.2.4. Отстранување на олово

Во табела 22 се дадени експерименталните резултати од испитувањето на капацитетот на стилбитот за адсорпција на олово, како и коефициентите добиени со интерполација на експерименталните податоци со Фројдслиховите и Ленгмировите адсорпциони изотерми.

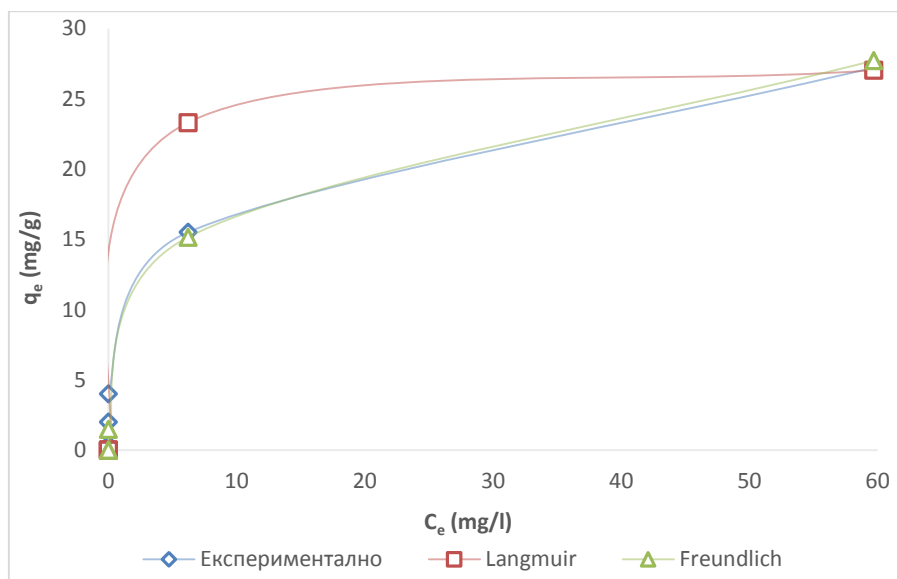
Табела 22. Константи добиени од рамнотежните адсорпциони изотерми за отстранување на олово од раствор со помош на стилбит
Table 22. Calculated equilibrium adsorption isotherm constants for the uptake of lead from solution by stilbite

Pb	Експеримент		Langmuir				Freundlich			
	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_m (mg/g)	k_l (l/mg)	R^2	R_L	k_f (l/mg)	$1/n$	n (g/l)	R^2
	27.224	59.7	27.548	0.8875	0.9937	0.0028	9.3154	0.2667	3.7495	0.7525



а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми
Слика 40. Атсорпциони изотерми на олово
Figure 40. Adsorption isotherms for lead
а) Ленгмирови изотерми б) Фројндлихови изотерми

Графичката интерпретација на моделираните експериментални податоци со Фројдслиховите и Ленгмировите атсорпциони изотерми е прикажана на сл. 40 и 41.



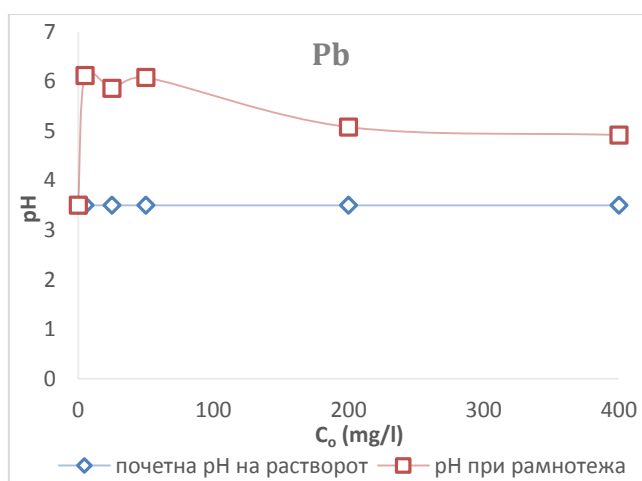
Слика 41. Рамнотежни изотерми за отстранување на олово
Figure 41. Equilibrium isotherms for the removal of Pb

И овде се потврдува истото, како што се зголемува почетната концентрација на катјоните на олово, така се зголемува и износот на атсорбирано олово по грам на стилбит (q_e).

Според корелациониот коефициент (R^2) може да се заклучи дека адсорпционите изотерми подобро се интерполирани со помош на Ленгмировиот модел. А според параметар на рамнотежа, R_L , се гледа дека адсорпцијата на олово при pH 3.5 е погодна ($0 < R_L < 1$).

Како кај претходните испитувани тешки метали, така и кај испитувањата направени за оловото се потврдува истото, вредноста на факторот за хетерогеност $1/n$ ја докажува хетерогеноста на стилбитот, а според коефициентот n се потврдува дека станува збор за физички процес.

Рамнотежната pH вредност е поголема од почетната pH вредност на растворот со што се потврдува пуферната моќ на стилбитот (сл. 42).



Слика 42. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации на олово

Figure 42. Equilibrium pH change with respect to various initial lead concentrations

5.2.2.5. Селективност на стилбитот

Селективноста на стилбитот да адсорбира различни катјони е резултат на комплексно комбиниран ефект од повеќе параметри коишто се спомнати во поглавјето 5.1.2.5.

Испитувањата на хемиската рамнотежа обично се корисни во определувањето на селективноста на природниот зеолит за тешки метали под одредени експериментални услови (Inglezakis, Loizidou, & Grigoropoulou, 2002), особено Ленгмировите адсорпциони изотерми.

Селективната серија што е добиена во ова испитување според експериментално добиениот максимален капацитет на адсорпција на стилбитот е: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, додека според Ленгмировите адсорпциони изотерми е добиена следната серија: $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Бидејќи кај испитувањата за цинкот подобра интерполација имаме со Фројндлиховата изотерма ($R^2 = 0.9849$), отколку со Ленгмировата ($R^2 = 0.845$), затоа не може да се смета за точна селективната серија добиена според Ленгмировите адсорпциони изотерми.

Во поглавјето 5.1.2.5. веќе се опишани факторите кои влијаат на адсорпциониот капацитет на зеолитот за тешки метални јони, а тоа се: хидратниот радиус, хидратната енталпија и растворливоста на катјоните. Па според хидратните радиуси редоследот на адсорпцијата треба да биде $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, а според хидратната енталпија редоследот треба да биде $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Добиената селективна серија во ова испитување одговара со серијата добиена според хидратниот радиус и тоа: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

5.2.3. РЕЗУЛТАТИ ОД ИСПИТУВАЊЕТО НА КИНЕТИКАТА

Испитувањето на кинетиката е извршено за да се одреди природата на основните механизми за движењето на јоните кои придонесуваат за целокупната брзина на реакцијата при отстранувањето на бакар, олово, цинк и манган со помош на стилбит.

Бидејќи брзината на целокупната реакција може да биде под влијание на одделни или комбинирани ефекти на повеќе фактори, во ова испитување се испитани некои од нив и тоа: масата на атсорбентот, почетната рН на растворот и почетната концентрација на атсорбат во растворот.

За таа цел се направени следните експерименти: 5 g стилбит се додава во 400 ml еднокомпонентен раствор на тешки метални јони (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+}), при различна концентрација (5, 25, 50, 200 и 400 mg/l) при рН вредност 3.5. Растворот се меша 360 минути со брзина од 400 rpm. Експериментите се изведувани на собна температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

5.2.3.1. Ефект од масата на атсорбентот

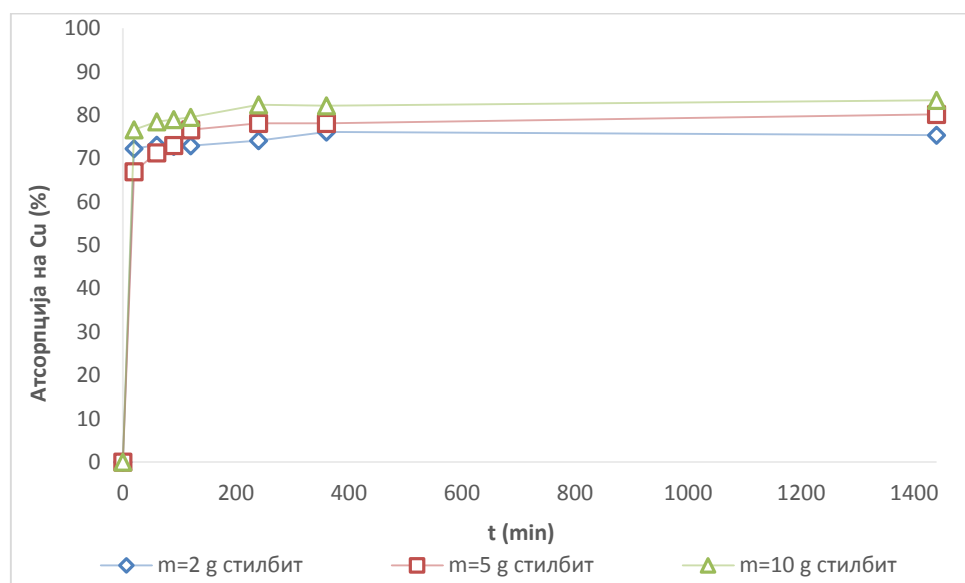
Серија на експерименти се извршени при различна маса на стилбит: 2, 5 и 10 g. Концентрацијата на јони во растворот е 400, 25, 200 и 5 mg/l Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} соодветно. Останатите работни услови се: 400 ml раствор, времетраење на експериментите: 20, 60, 90, 120, 240, 360 и 1440 min, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и рН вредност 3.5.

На сл. 43 се прикажани графиконите на атсорбиран метал наспроти времето. Во однос на процентот на атсорбирани тешки метали од растворот е очигледно дека зголемувањето на масата на атсорбентот резултира со зголемување на атсорпцијата на тешки метали (табела 23). Тоа е затоа што масата на атсорбентот е зголемена, па повеќе места за атсорпција се достапни по единица маса на атсорбент. Исклучок има кај оловните јони, овде разликата е скоро незабележителна, всушност количината на масата на стилбитот не влијае на атсорпцијата на оловни јони. И со помала количина тие се отстранети скоро целосно.

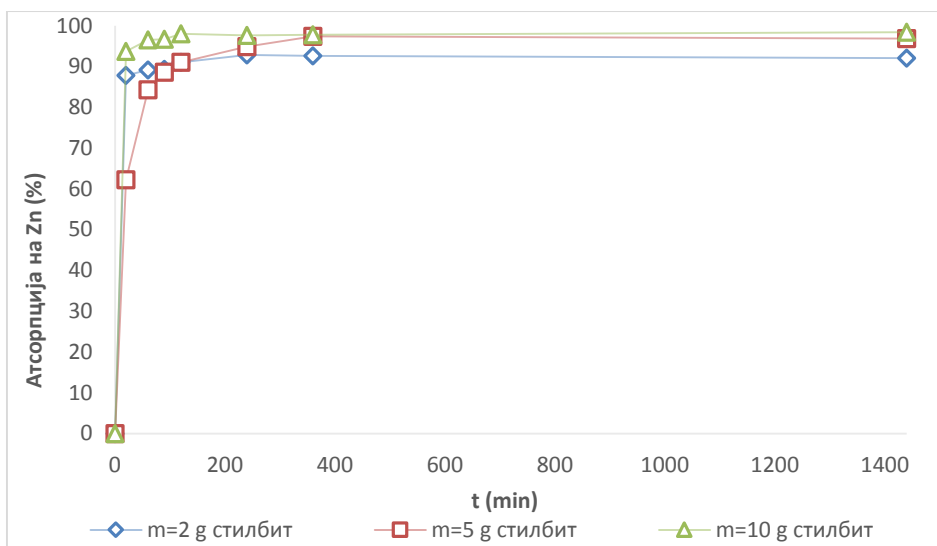
Табела 23. Ефект од масата на стилбитот за отстранување на тешки метали од раствор

Table 23. Effect of stilbite mass on the removal of heavy metals from solution

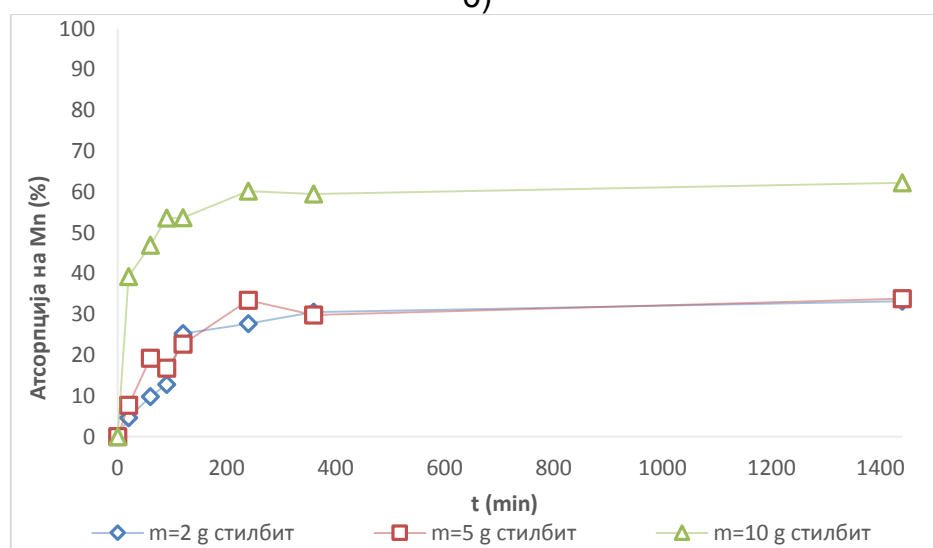
Јони на тешки метали/ Heavy metal ions	Маса на адсорбент /Adsorbent Mass (g)	Адсорбирано во проценти/ Percentage Adsorbed (%)
Бакар Copper	2	75.375
	5	80.175
	10	83.425
Цинк Zinc	2	92.08
	5	96.84
	10	98.4
Манган Manganese	2	33.2
	5	33.85
	10	62.2
Олово Lead	2	99.68
	5	99.98
	10	99.94



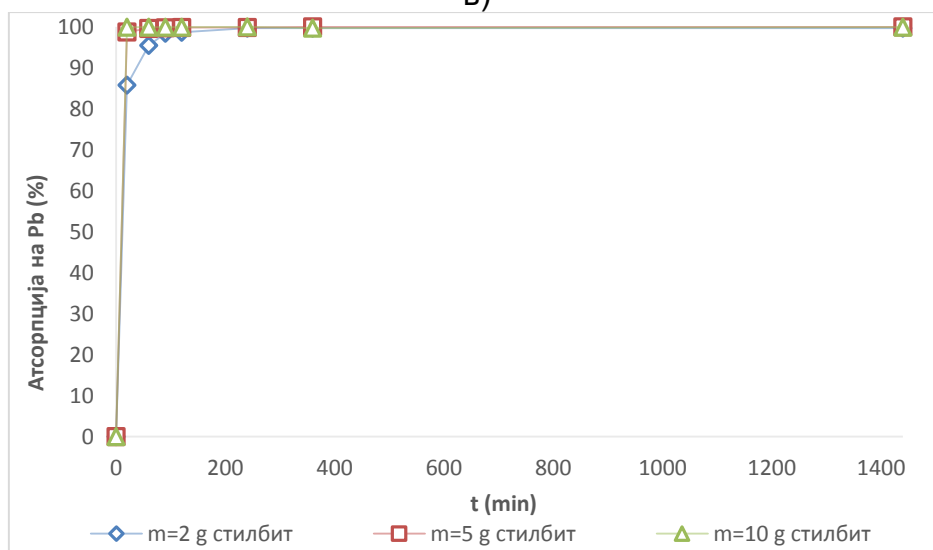
a)



б)



в)



г)

Слика 43. Ефект од масата на стилбит на атсорпција
Figure 43. The effect of the mass of stilbite on the adsorption

а) Cu

б) Zn

в) Mn

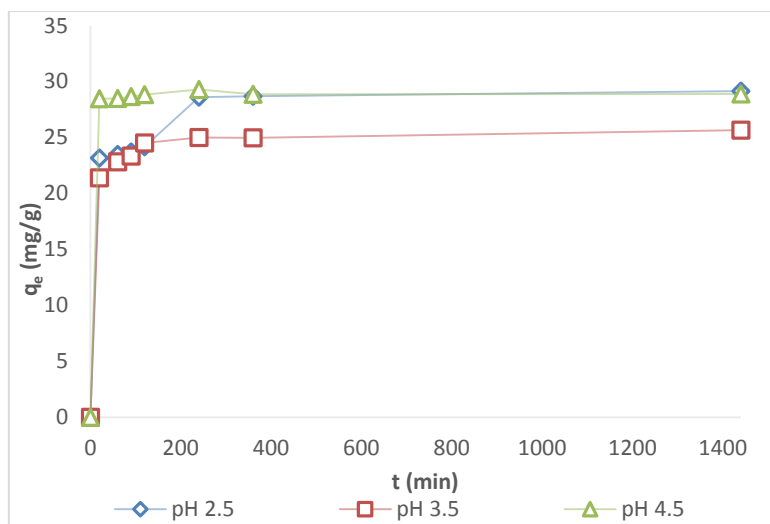
г) Pb

5.2.3.2. Ефект од почетната рН вредност на растворот

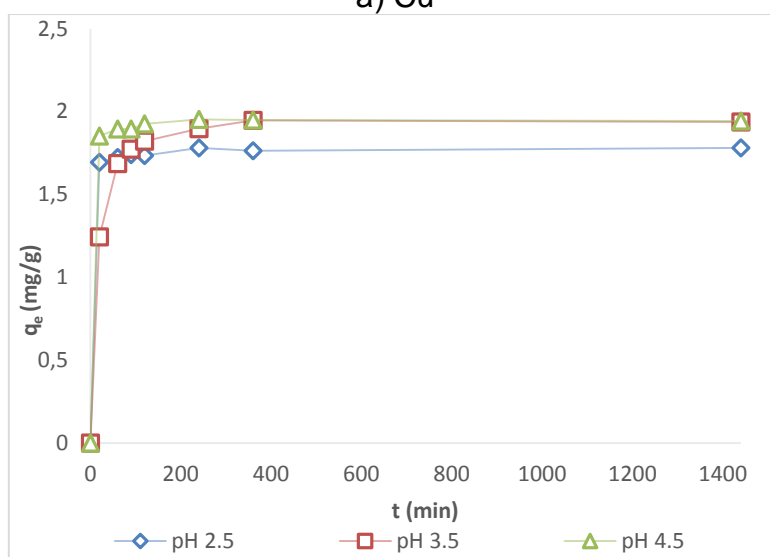
За да се испита ефектот од почетната рН вредност на растворот се извршени експерименти при различна почетна рН вредност: 2.5, 3.5 и 4.5. Концентрацијата на јони во растворот е 400, 25, 200 и 5 mg/l Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} соодветно. Останатите работни услови се: 400 ml раствор, времетраење на експериментите: 20, 60, 90, 120, 240, 360 и 1440 min, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$ имаса на стилбит 5 g.

РН вредноста на растворот при контакт со природен зеолит има значително влијание врз способноста на зеолитот за отстранување на метали од кисели раствори. Како што е спомнато кај клиноптилолитот, кај кисели до неутрални раствори H^+ јони се разменуваат со Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} јоните од површина на зеолитот (Doula, 2002) и тоа резултира со зголемување на рН вредноста на растворот. Атсорпцијата на H^+ јоните од зеолитот, исто така, резултира со намалување на атсорпцијата на тешките метали од растворот, бидејќи H^+ јоните заедно со јоните на тешките метали ќе се натпреваруваат за достапните атсорпциони места на зеолитот. Додека кај раствори со релативно висока рН вредност, OH^- јоните може да реагираат со зеолитната површина и доаѓа до намалување на рН вредноста на растворот, бидејќи OH^- јоните се отстранети од растворот. Покрај тоа, постои зголемување на нето негативен полнеж на зеолитната структура, која може да резултира со зголемување на атсорпција на тешки метални катјони од растворот (Doula, 2002).

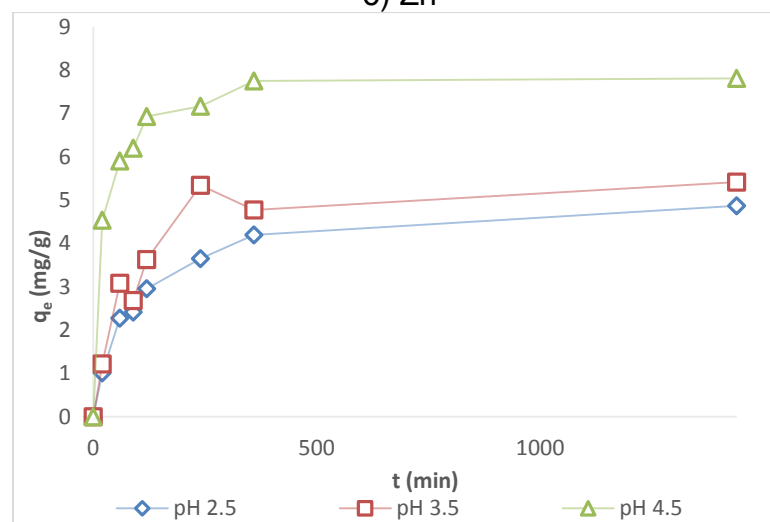
Анализирајќи ги добиените резултати од испитувањата направени за стилбитот може да се заклучи дека капацитетот на атсорпција q_e на стилбитот зависи од рН вредноста на растворот, а тоа е во согласност и со резултатите добиени при испитувањата на клиноптилолитот, но и со испитувањата на Moreno, 2001 и Alvarez, 2003.



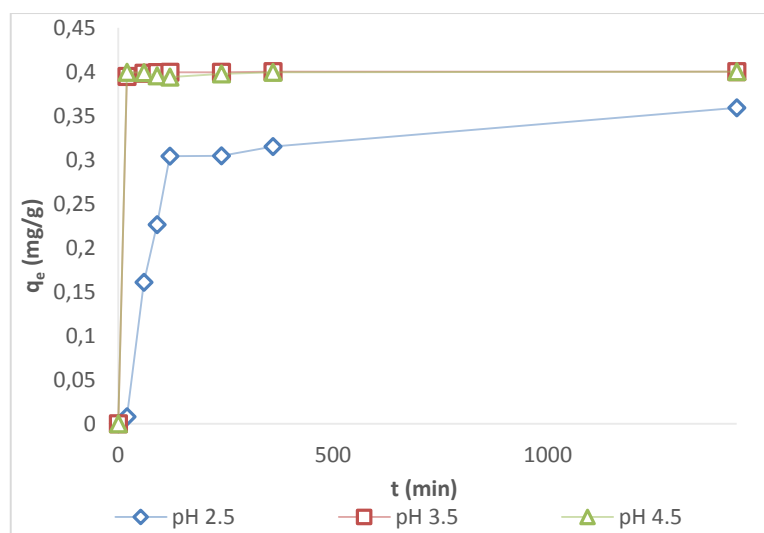
a) Cu



b) Zn



B) Mn



г) Pb

Слика 44. Ефект од почетна рН вредност на раствор на адсорпцион капацитет на стилбит

Figure 44. Effect of initial solution pH on the adsorption capacity of stilbite

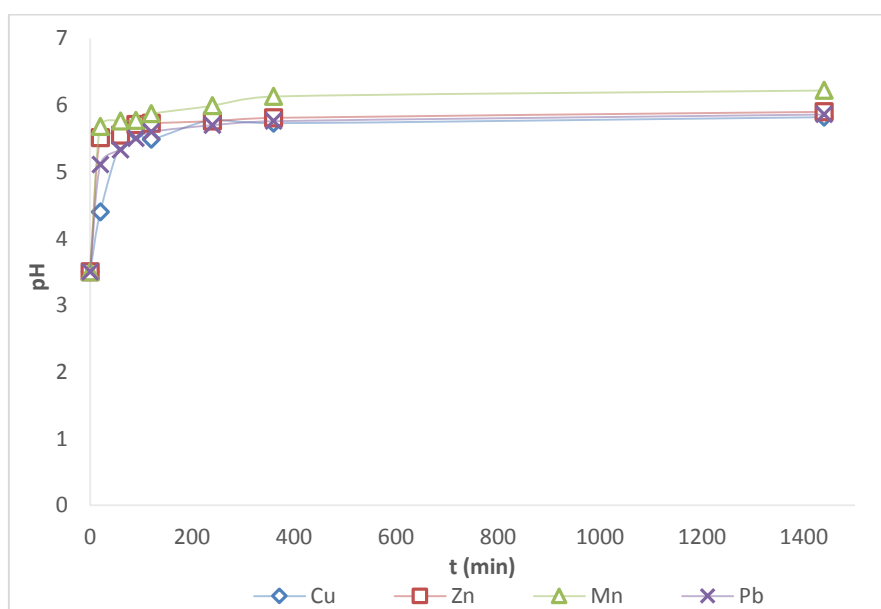
а) Cu

б) Zn

в) Mn

г) Pb

Пуферниот ефект на стилбитот е потврдено и прикажано на сл. 45. Експериментите се направени при следните услови: 5 g стилбит, 400 ml еднокомпонентен раствор, 25 mg/l почетна концентрација, рН вредност 3.5 и времетраење од 1440 min.



Слика 45. Промена на рН вредност во раствор според адсорпција на тешки метали

Figure 45. Change in solution pH as adsorption of heavy metals proceeds

5.2.3.3. Ефект од почетната концентрација на растворот

Ефектот од почетната концентрација на метални јони во растворот е испитуван при 5 g на стилбит и pH вредност 3.5, со различни концентрации на еднокомпонентен раствор кои се движат од 5 до 400 mg/l.

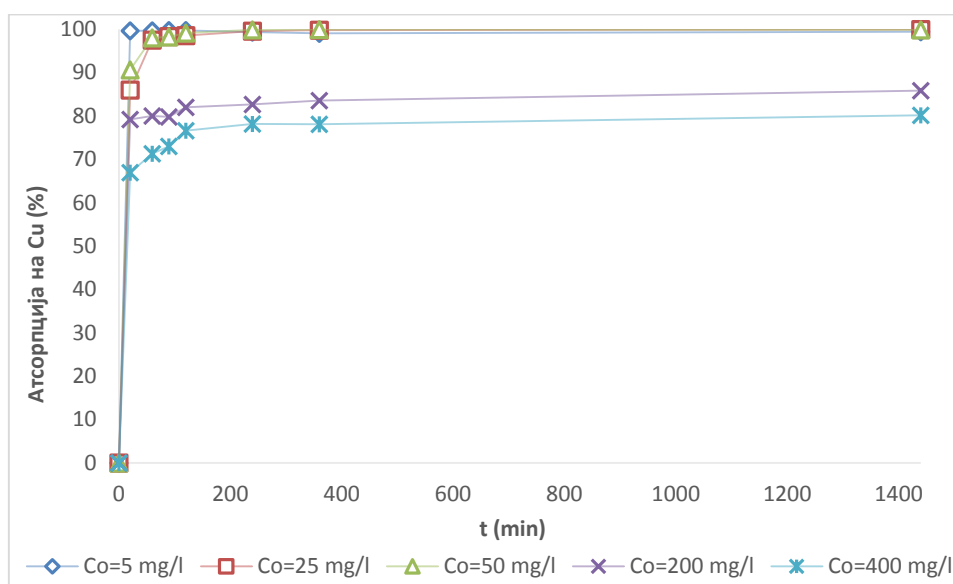
Зголемување на концентрацијата на тешки метали во растворот резултира со зголемување на капацитетот на адсорпцијата. Капацитетот се зголемува со зголемување на почетната концентрација сè додека системот ја достигне точката на заситување. По достигнувањето на точката на заситување натамошното зголемување на концентрацијата на тешките метали не дава значителна промена на количината на тешки метали што се адсорбирани, q_e . Табела 24 ги претставува резултатите од ова испитување.

Табела 24. Ефект од почетна концентрација на раствор врз адсорпцион капацитет на стилбит

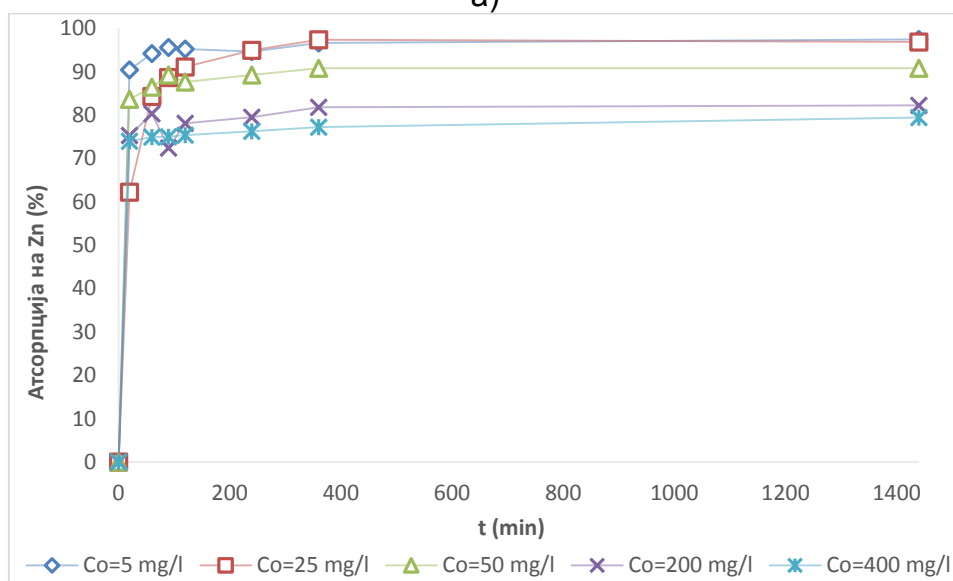
Tabel 24. Effect of initial solution concentration on the adsorption capacity of stilbite

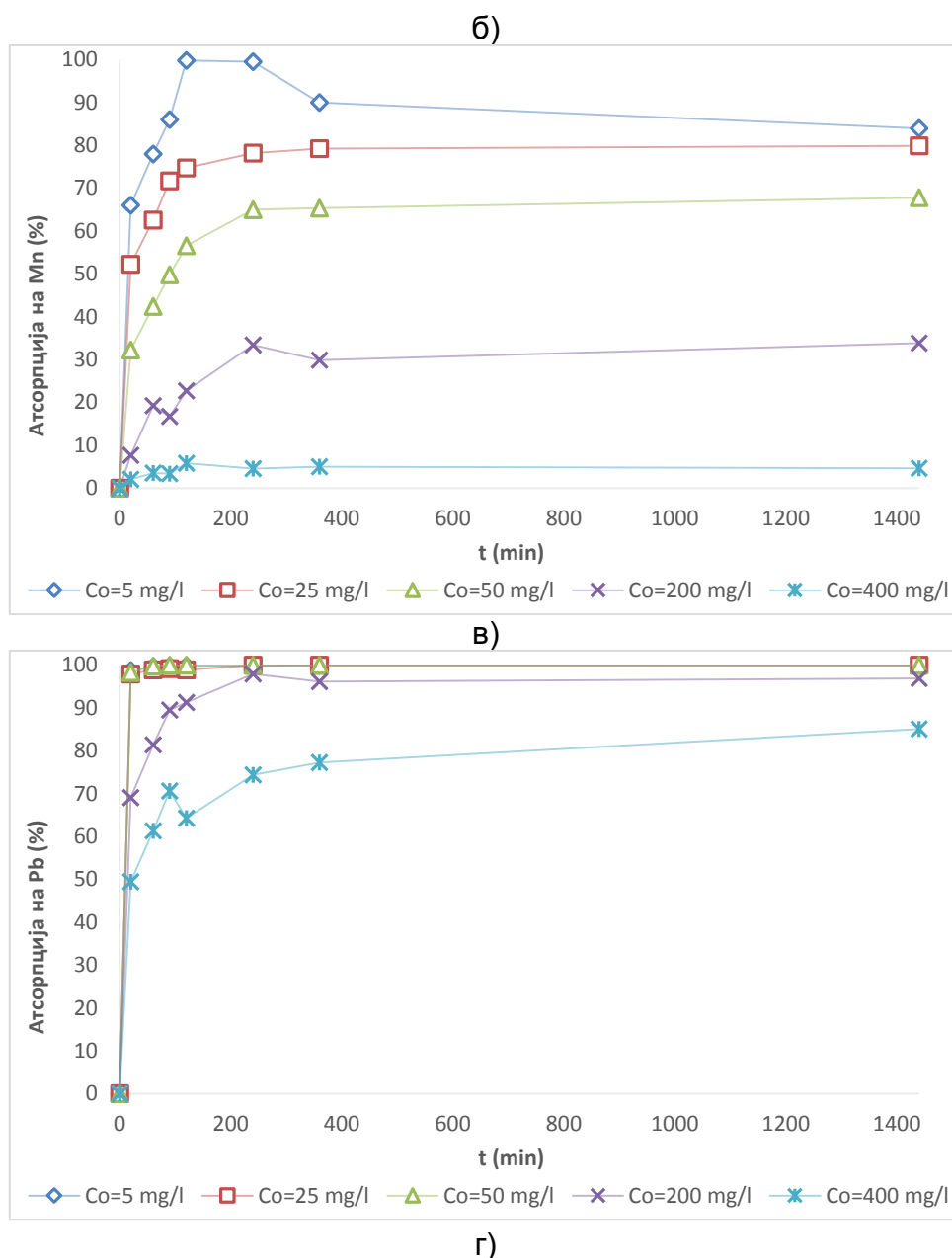
Тешки метали/ Heavy Metals	Почетна концентрација/ Initial Concentration C_0 (mg/l)	Количина на адсорбирано/ Amount Adsorbed q_e (mg/g)	Процент на адсорбирано/ Percentage Adsorbed (%)
Cu	5	0.3975	99.38
	25	1.998	99.92
	50	3.994	99.842
	200	13.728	85.798
	400	25.656	80.175
Zn	5	0.3896	97.4
	25	1.937	96.84
	50	3.632	90.8
	200	13.152	82.2
	400	25.408	79.4
Mn	5	0.336	84
	25	1.598	79.9
	50	2.712	67.8
	200	5.416	33.9
Pb	5	0.400	100
	25	2.000	100
	50	4.000	100
	200	15.500	96.9
	400	27.224	85.1

Горенаведените резултати потврдуваат дека количината на тешки метали адсорбирани од страна на стилбитот во рамнотежа зависи од почетната концентрација на метални јони во растворот. Од табела 24 се гледа дека и со зголемувањето на почетната концентрација на тешки метали во растворот не само што се зголемува капацитетот на стилбитот (q_e), туку и се намалува неговата ефикасност за отстранување на тешките метали од раствор. Ова може да се види со намалување на процентот на адсорпција од околу 99% до 80%, за зголемување на почетната концентрација 5-400 mg/l за бакарот, од 97% до 79% за цинкот, од 84% до 34% за манганот и од 100% до 85% за оловото. Сличен заклучок има и кај испитувањата направени за клиноптилолитот.



a)





г)

Слика 46. Ефект од почетна концентрација на метални јони во раствор на
атсорпција

Figure 46. The effect of the initial metal ions concentration in the solution on the
adsorption

а) Cu

б) Zn

в) Mn

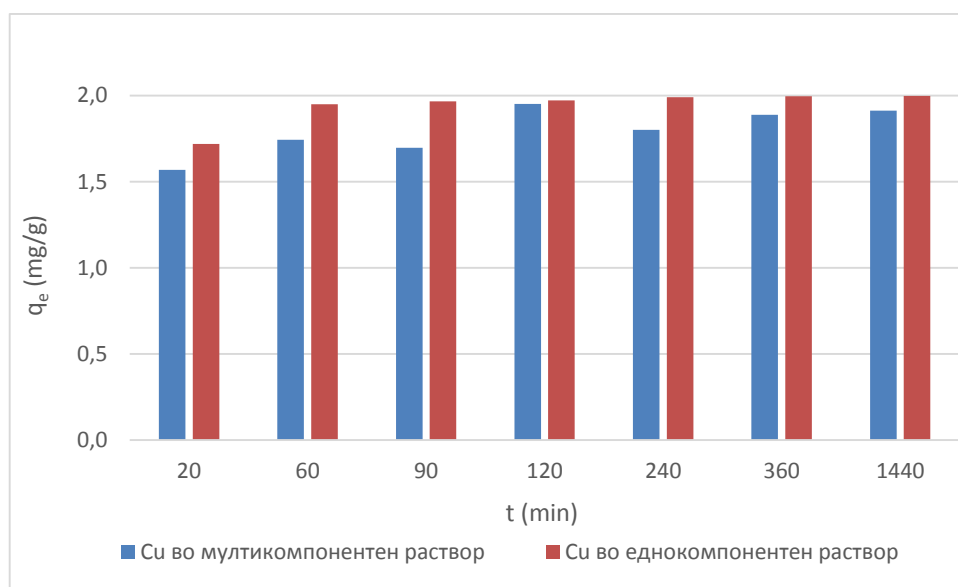
г) Pb

5.2.3.4. Ефект од мултикомпонентен раствор

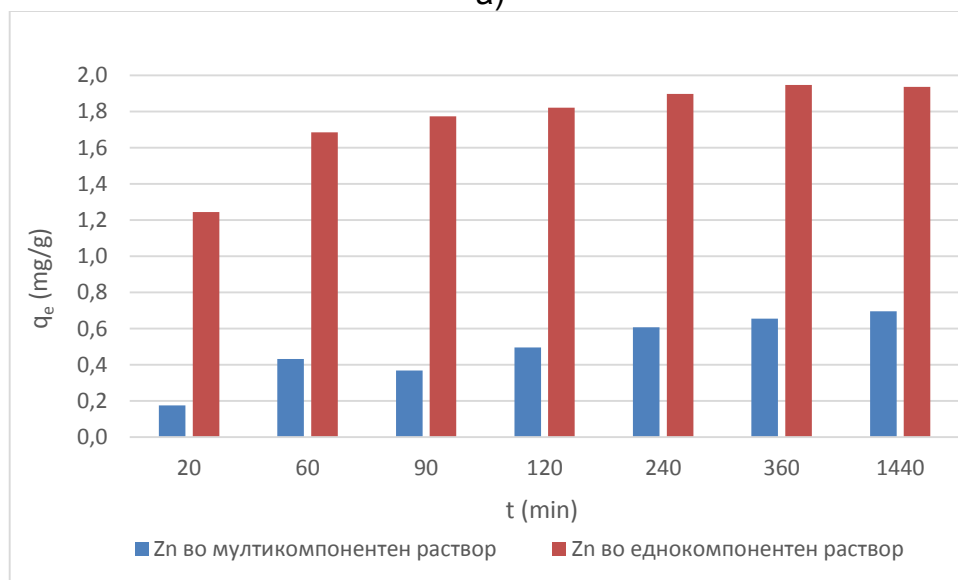
Влијанието на присуството на конкурентните катјони при отстранувањето на тешките метали со помош на стилбит е добиено со споредба на резултатите добиени при исти работни услови во еднокомпонентни и мултикомпонентни раствори. Оваа информација е важна, бидејќи индустриските отпадни води и киселите руднички дренажи обично содржат повеќе различни метални јони.

Овие јони имаат потенцијал да влијаат на ефикасноста на атсорбентот при третирањето на отпадните води, а тоа се должи на нивната конкуренција за достапните места за размена на и во атсорбентот.

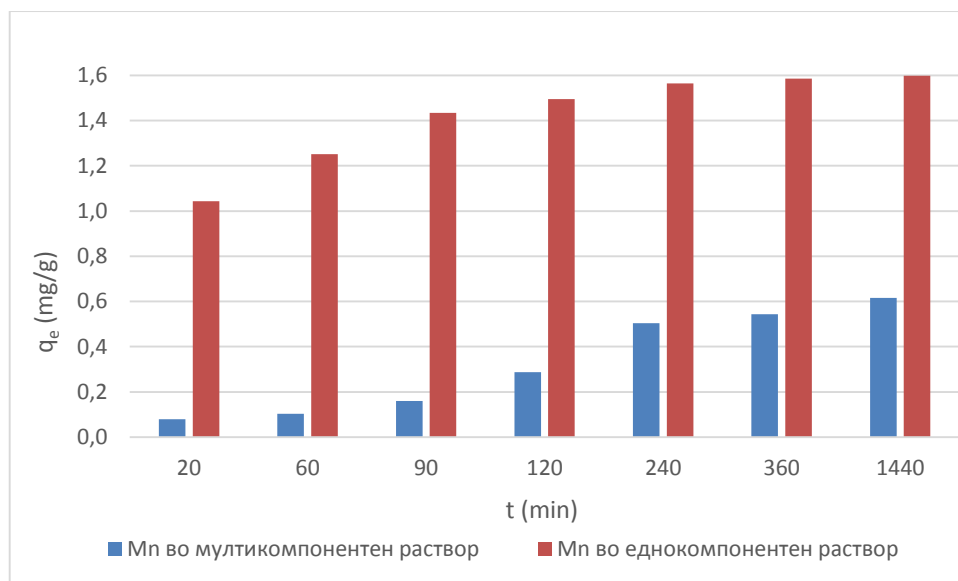
На сл. 47 е прикажана споредбата на атсорпцијата на испитуваните метални јони во двата случаја и тоа во еднокомпонентни и мултикомпонентни раствори.



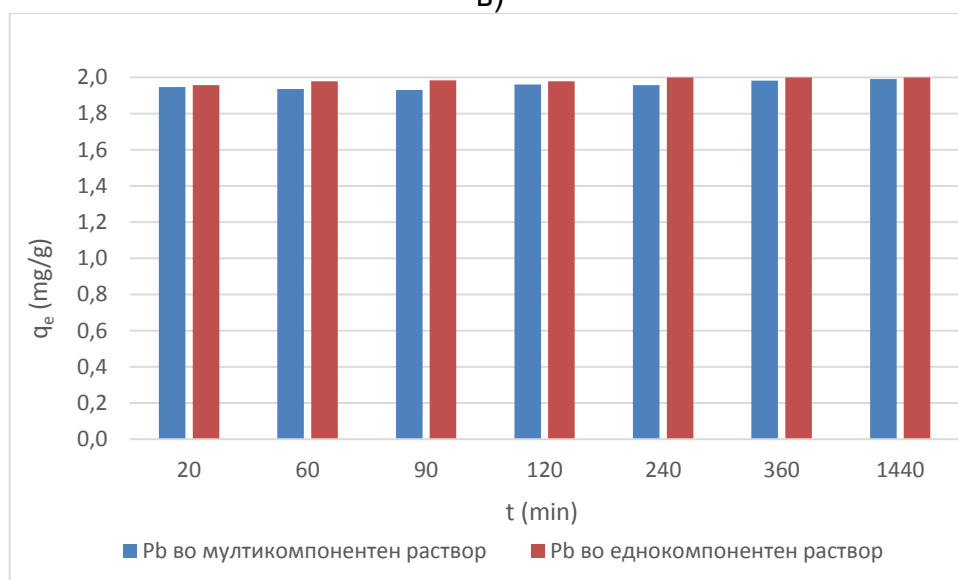
а)



б)



б)



г)

Слика 47. Споредба на адсорпцион капацитет на стилбит за Cu, Zn, Mn и Pb од еднокомпонентни и мултикомпонентни раствори при pH 3.5, маса на стилбит 5 g и почетна концентрација на растворот 25 mg/l

Figure 47. Comparison of the adsorption capacity of stilbite for Cu, Zn, Mn and Pb from single and multi – component solutions at pH 3.5, stilbite mass 5 g and initial concentration 25 mg/l

а) Cu

б) Zn

в) Mn

г) Pb

Адсорпцијата во мултикомпонентниот раствор е значително намалена, количината на адсорбираните тешки метали од мултикомпонентниот раствор при почетната концентрација за секој катјон од 25 mg/l е намален во однос на нивните еднокомпонентни раствори со почетната концентрација за секој катјон од 25 mg/l. Добиените резултати се многу слични со резултатите добиени од испитувањата за клиноптилолитот. Поточно, кај оловото разликата е минимална,

скоро незабележителна, кај бакарот разликата е околу 10%, додека кај цинкот и манганот разликата во адсорпцијата меѓу еднокомпонентниот и мултикомпонентниот раствор е многу поголема, дури и над 50%.

Вкупната количина на адсорбирани јони на тешки метали (сите четири катјони) по единица маса на стилбит е зголемена во мултикомпонентниот раствор во споредба со количината на адсорбираното во еднокомпонентниот раствор. Ова покажува дека различни механизми на адсорпција може да бидат вклучени во адсорпцијата на секоја катјон од растворот (Motsi, 2010).

Гледајќи ги резултатите може да се дојде до заклучок дека селективната серија на стилбитот останува иста, како кај еднокомпонентниот така и кај мултикомпонентниот раствор и тоа: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$.

5.2.4. МОДЕЛИРАЊЕ НА КИНЕТИКАТА

Моделирањето на кинетиката е спроведено за да се определи најбавниот чекор на реакцијата преку кој би се определила вкупната брзина на реакцијата при отстранувањето на бакар, цинк, манган и олово од раствор со помош на стилбит.

За таа цел се извршени експерименти при следните услови: 5 g стилбит се додава во 400 ml од еднокомпонентен раствор кој содржи одредена концентрација на метални јони (5, 25, 50, 200 и 400 mg/l), при температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и pH вредност 3.5. Растворот се меша 360 минути со брзина од 400 rpm.

За моделирањето на добиените резултати од кинетиката на стилбитот се користени истите модели како и кај моделирањето на кинетиката на клиноптилолитот. За определување на вкупната брзина на реакцијата на процесите се користени следните модели:

- псевдокинетички модел од втор ред,
- моделот на Weber и Morris,
- моделот на Furusawa и Smith.

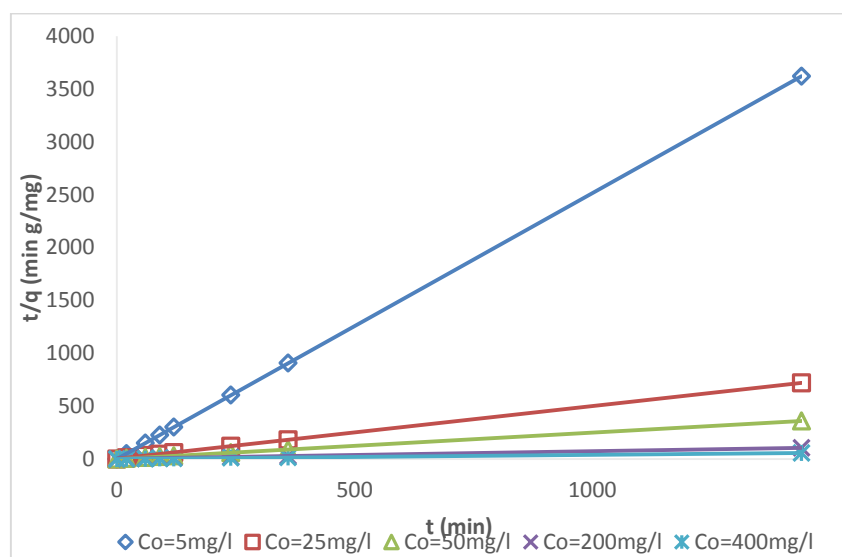
5.2.4.1. Моделирање на резултатите со псевдокинетички модел од втор ред

За да се испита дали хемиската реакција помеѓу јоните на тешките метали и активните места внатре во честичките на стилбитот и на неговата надворешна површина претставува најбавниот чекор од вкупната реакција преку кој би се контролирала и определила вкупната брзина на реакцијата е користен псевдокинетичкиот модел од втор ред.

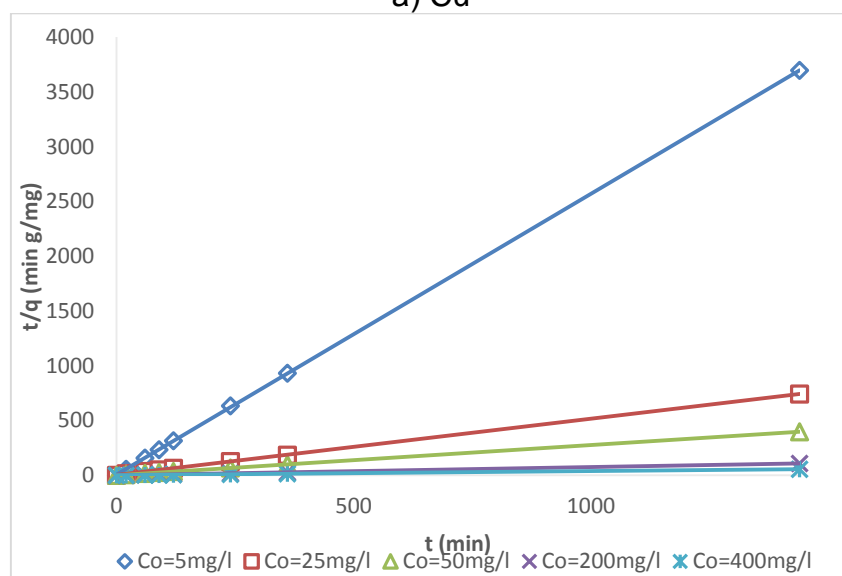
Како што е спомнато во поглавје 4.9.1, доколку станува збор за хемисорпција е потребно неколку услови да бидат исполнети, доколку некој од тие услови не е задоволен брзината на хемиската реакција не може да биде контролирана од хемисорпцијата, па дури и ако експерименталните податоци успешно се совпаѓаат со псевдокинетичкиот модел од втор ред.

Затоа овде е испитуван само еден услов и тоа дали константата на брзината останува константна со промена на почетната концентрација на јоните на тешките метали во растворот. Добиените резултати за адсорпцијата на Pb^{2+} ,

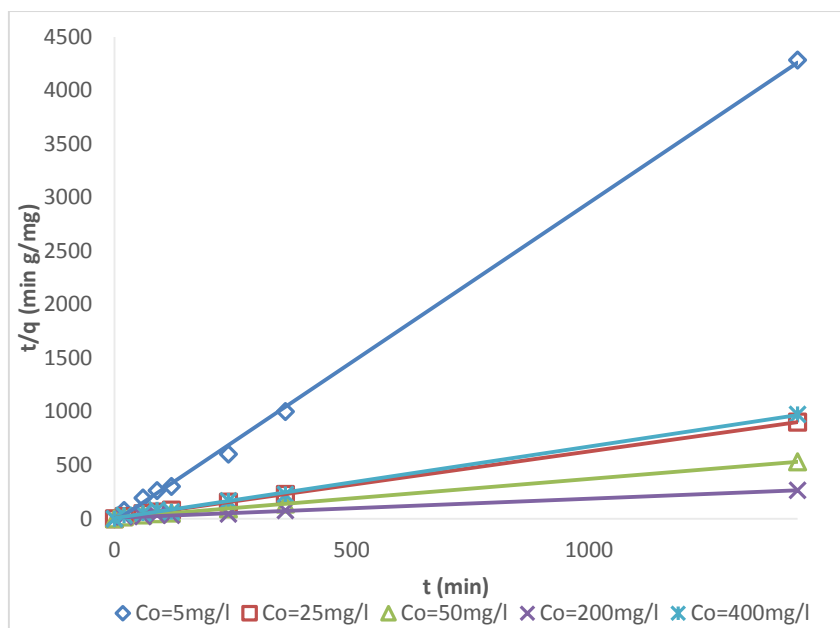
Cu^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} од стилбитот се опишани со равенката за псевдокинетички модел од втор ред. Тоа се постигна со исцртување на t/q наспроти t , како што е прикажано на сл. 48.



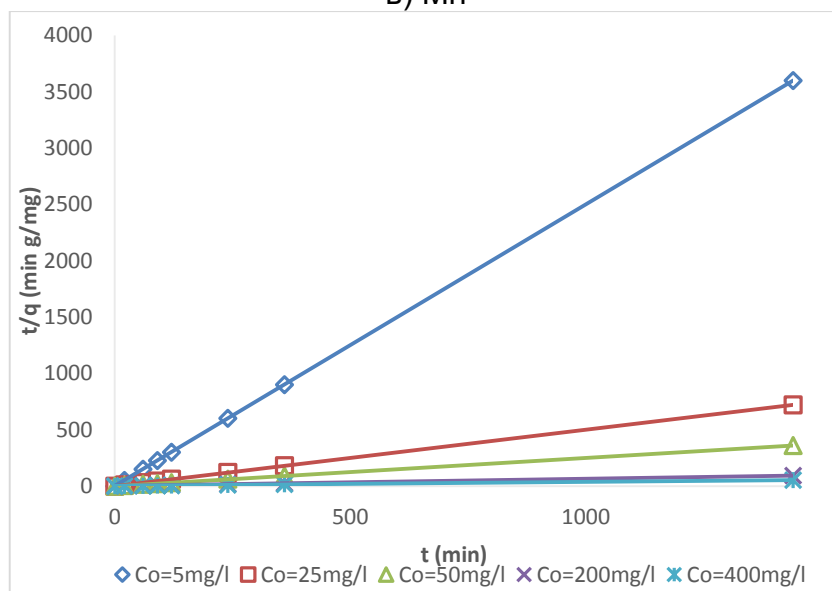
a) Cu



б) Zn



в) Mn



г) Pb

Слика 48. Ефект на почетна концентрација на метални јони во раствор врз константа на брзина на реакција

Figure 48. Effect of initial metal concentration in solution on the reaction rate constant

а) Cu

б) Zn

в) Mn

г) Pb

Експерименталните податоци (сл. 48) добиени за ефектите од почетната концентрација на растворот со метални јони добро се интерполирани со псевдокинетичкиот модел од втор ред, што би значело дека хемисорпцијата зазема место при отстранување на тешките метали од растворот со помош на стилбит. Но според испитуваниот услов дали константата на брзината останува

константна со промена на почетната концентрација на јоните на тешките метали во растворот може да се констатира дека константата на брзината, k_2 , за отстранување на катјони од растворот не е константна при различна почетна концентрација на растворот. Оваа неконстантност се повторува за сите четири испитувани тешки метали. Нејзината вредност се намалува со зголемувањето на почетната концентрација на јони во растворот. Овој недостаток на константност е доказ дека дури и покрај тоа што резултатите покажаа добро совпаѓање со кинетичкиот модел, хемисорпцијата не ја контролира брзината на реакцијата кај ниту еден од испитуваните тешки метали.

Табела 25. Промена на константата на брзината при различни почетни концентрации

Table 25. Variation of rate constant with different initial concentration

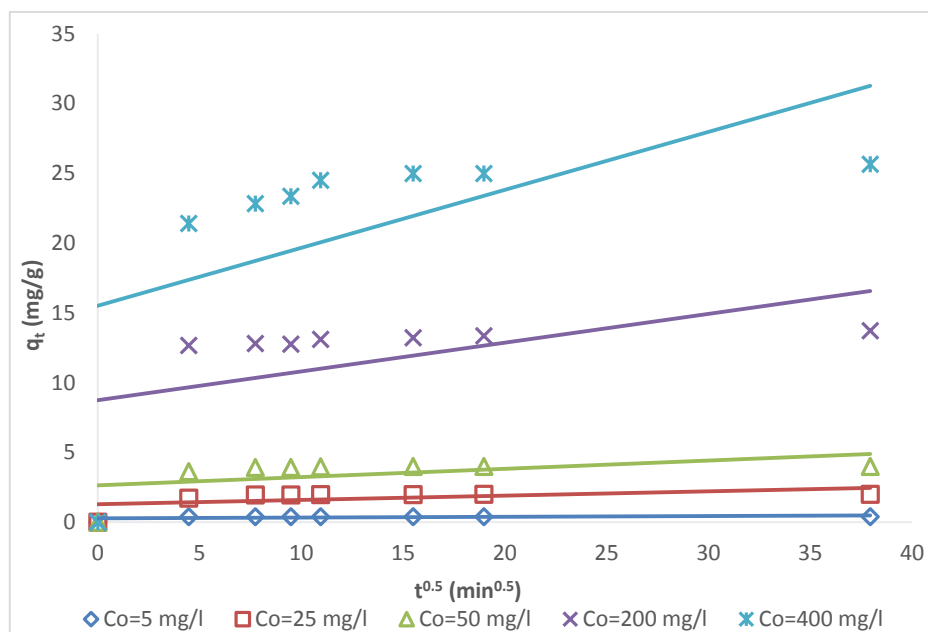
C_0 (mg/l)	Cu			Zn		
	k_2	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
5	1217.36	0.3975	1	0.9829	0.3900	1
25	0.3382	2.008	1	0.0796	1.9470	0.9999
50	0.2821	3.9968	1	0.1177	3.6377	1
200	0.0137	13.7552	0.9999	0.0156	13.1926	0.9999
400	0.0063	25.7069	1	0.0075	25.4453	0.9999

C_0 (mg/l)	Pb			Mn		
	k_2	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
5	13.9283	0.4000	1	0.3203	0.3357	0.9989
25	0.9645	2.0008	1	0.0722	1.6080	0.9999
50	3.1095	4.0000	1	0.0165	2.7541	0.9994
200	0.0113	15.5763	0.9999	0.0035	5.6054	0.9956
400	0.0015	27.5482	0.9991	0.0990	1.4945	0.9980

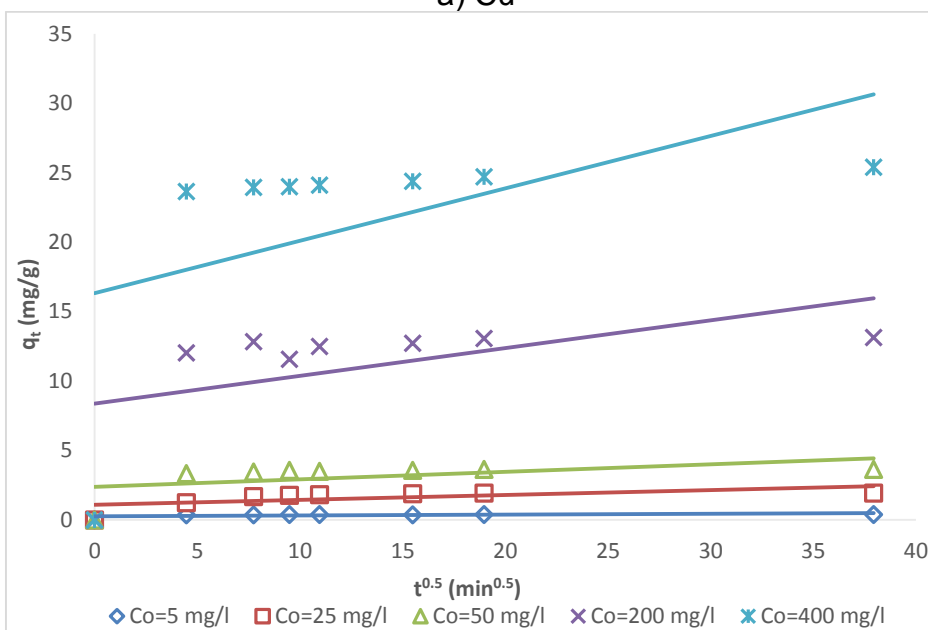
5.2.4.2. Моделирање на резултатите со моделот на Weber и Morris

Резултатите добиени за адсорпцијата на Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} со помош на стилбит се интерполирани со равенката предложена од Weber и Morris со цел определување на коефициентот на дифузија во внатрешноста на честичката.

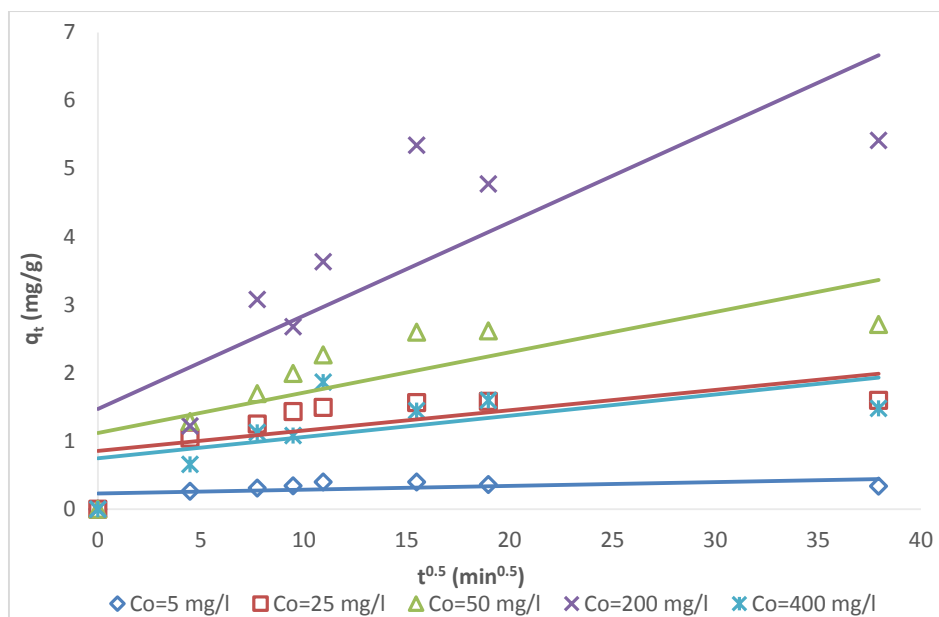
Овие резултати се добиени со мешање на 5 g стилбит во 400 ml од еднокомпонентен раствор кој содржи одредена концентрација на метални јони, при температура од 20 ± 1 °C и pH вредност 3.5.



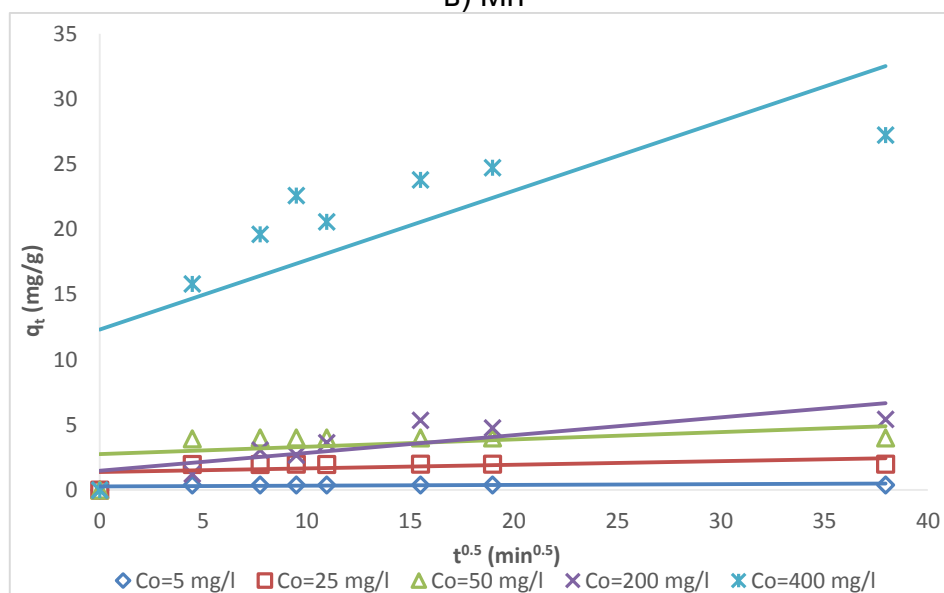
a) Cu



b) Zn



в) Mn



г) Pb

Слика 49. Дифузија во внатрешноста на честичката

Figure 49. Intraparticle diffusion control

а) Cu

б) Zn

в) Mn

г) Pb

Доколку се случува дифузија во внатрешноста на честичката, тогаш q_t наспроти $t^{0.5}$ треба да биде линеарна и ако правата поминува низ точките, тогаш најбавниот чекор преку кој би се определила брзината на адсорпцијата ќе биде дифузијата во внатрешноста на честичката. Во спротивно, покрај дифузијата во внатрешноста на честичката е вклучен и некој друг механизам (В.Н. Nameed, 2008), (I.A.W. Tan, 2010). Според теоријата на Weber и Morris, вредноста на пресекот с ни ја дава дебелината на граничниот филм, односно колку е поголема

вредноста на пресекот, толку е поголем ефектот на граничниот филм. Ако вредноста на константата на брзината на дифузијата во честичката е мала, тогаш граничниот филм има помало значајно влијание за механизмот на дифузијата што настанува при адсорпцијата (Okewale, 2013).

Табела 26. Добиени константи на брзина за дифузијата во честичката
Table 26. Calculated the rate constant of intraparticle transport

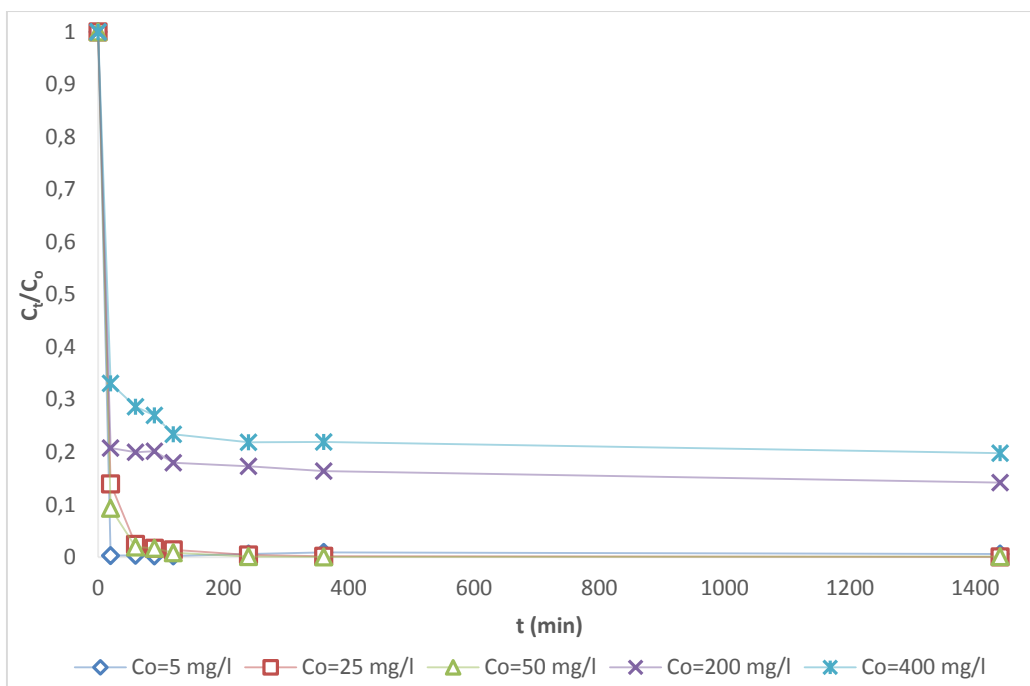
C ₀ (mg/l)	Cu		Zn		Mn		Pb	
	k _i	R ²	k _i	R ²	k _i	R ²	k _i	R ²
5	0.0055	0,2046	0.0057	0,2453	0.0056	0,2498	0.0056	0.2132
25	0.0306	0,2648	0.0354	0,3881	0.0298	0,4155	0.0283	0.2202
50	0.0593	0,2467	0.0542	0,2548	0.0592	0,5705	0.056	0.2136
200	0.2063	0,2679	0.1997	0,2707	0.1368	0,6695	0.1368	0.6695
400	0.4151	0,3173	0.3770	0,2599	0.0313	0,3747	0.5326	0.5289

Од моделирањето на добиените резултати со моделот предложен од Weber и Morris може да се забележи дека за испитуваните тешки метали не може да се примени овој модел, бидејќи интерполацијата не е соодветна, што се гледа од коефициентот на корелација R², па оттука и коефициентот на дифузија во внатрешноста на честичката не би бил вистинскиот.

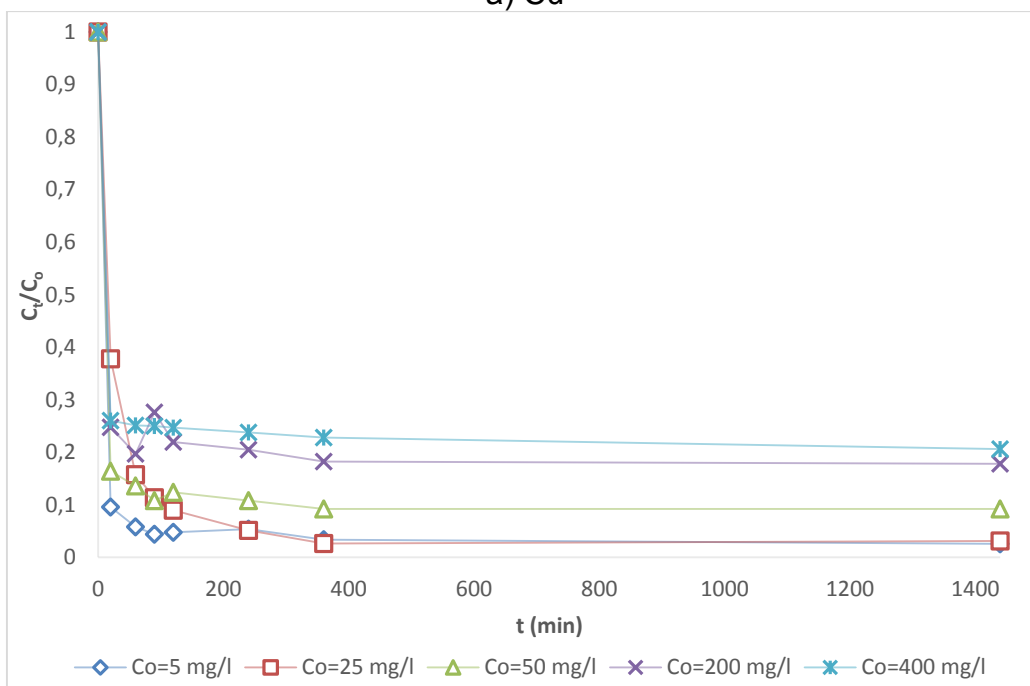
5.2.4.3. Моделирање на резултатите со моделот на Furusawa и Smith

Брзината на филм дифузијата може да се определи со користење на методот предложен од Furusawa и Smith.

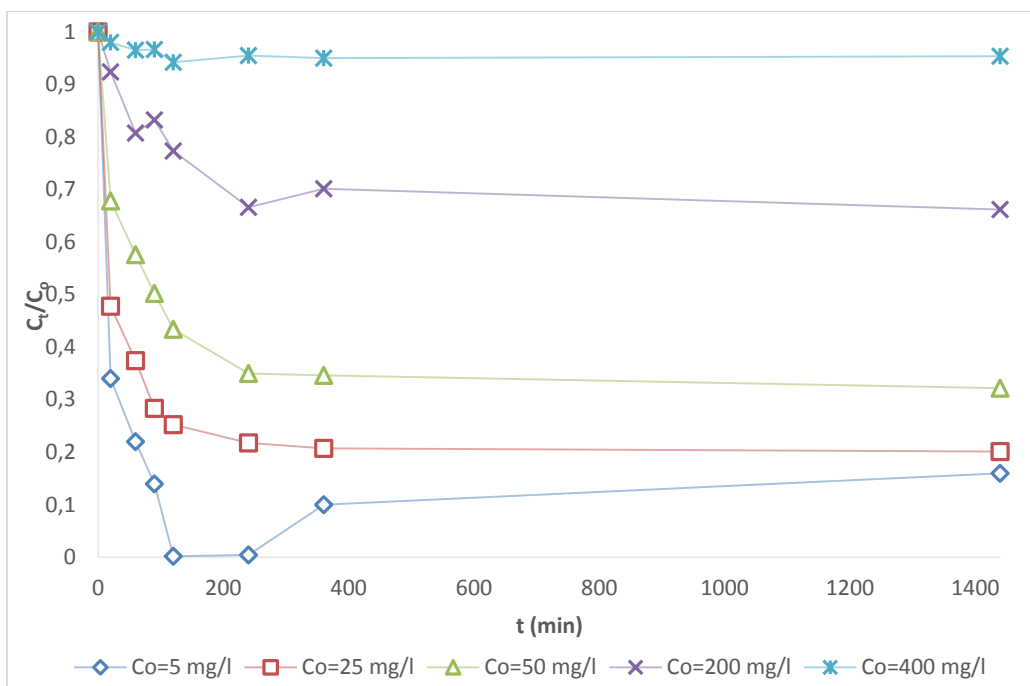
Добиените резултати од експериментите се интерполирани со моделот предложен од Furusawa и Smith и се прикажани на сл. 50, 51 и табела 27. Од графиконот $\ln[(C/C_0) - (1/(1+m_s k_l))]$, наспроти времето t, треба да добиеме права линија. Градиентот од правата линија е $-[(1+m_s k_l)/(m_s k_l)] \cdot k_s S_s$, па коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површина на честичката k_s од овде е одреден и е прикажан во табела 27.



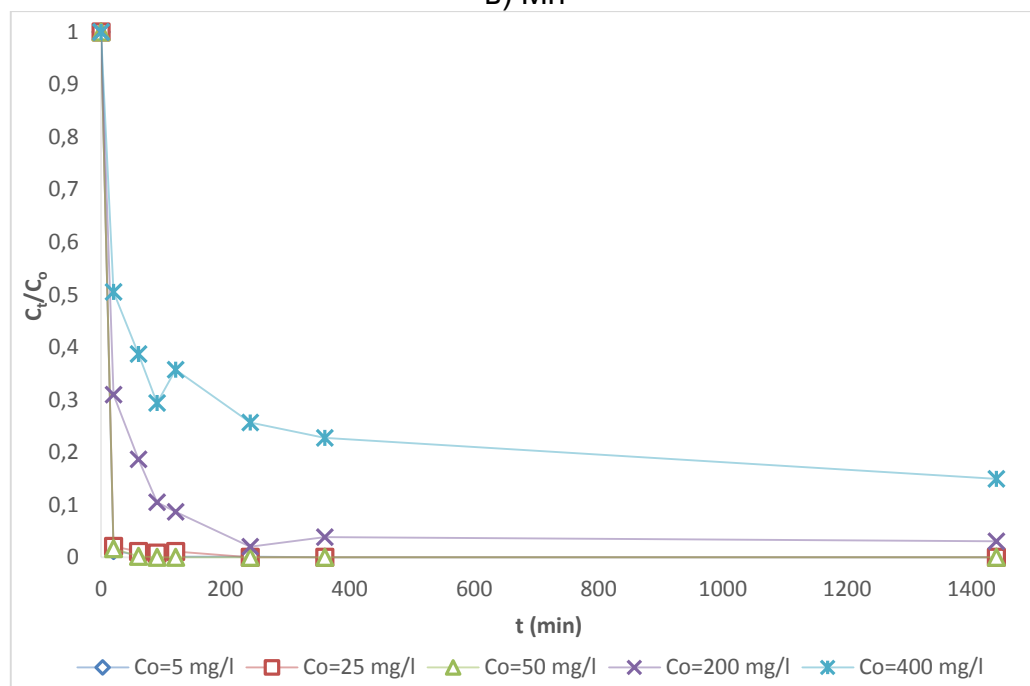
a) Cu



b) Zn



в) Mn



г) Pb

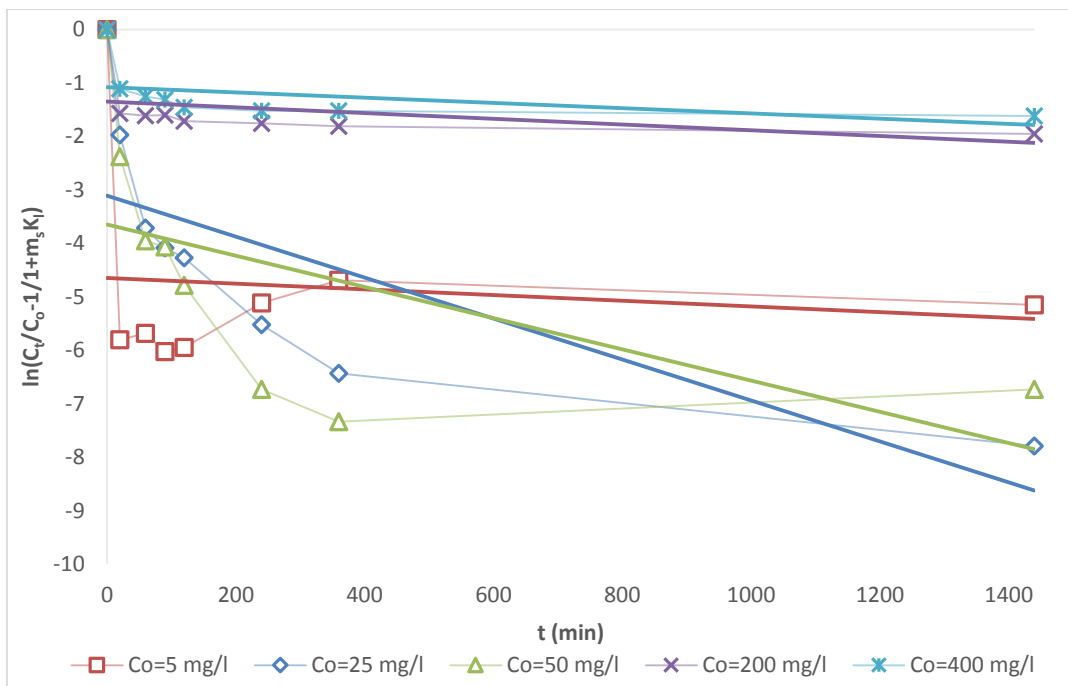
Слика 50. Модел на филм дифузија според C_t/C_0 во однос на времето
Figure 50. External mass transfer diffusion model according C_t/C_0 vs. time

а) Cu

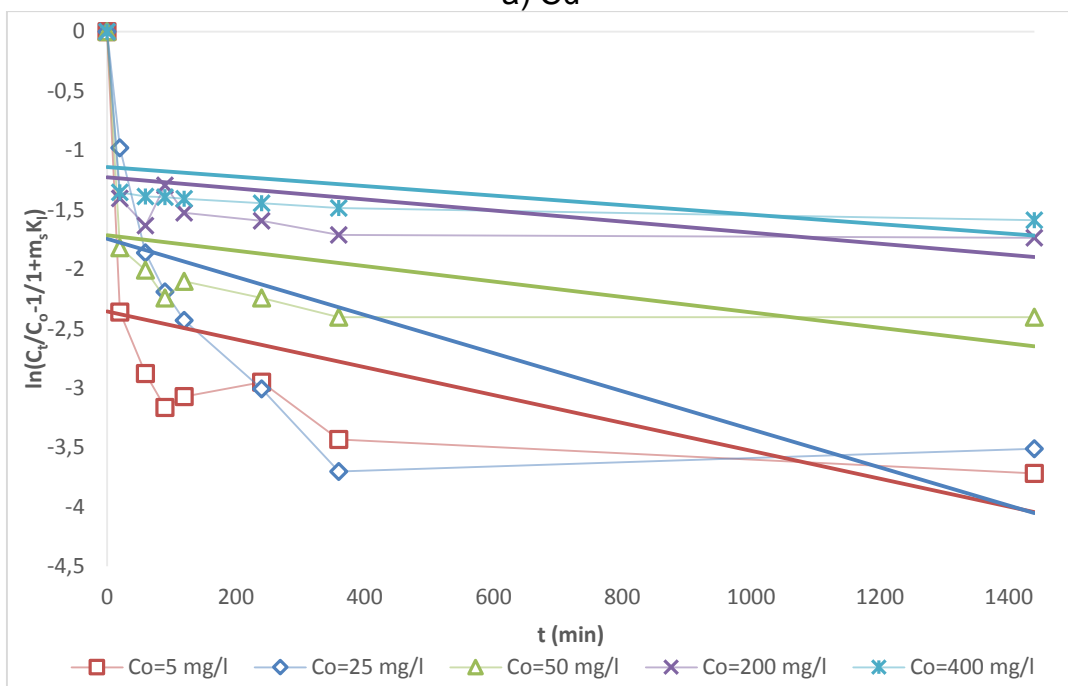
б) Zn

в) Mn

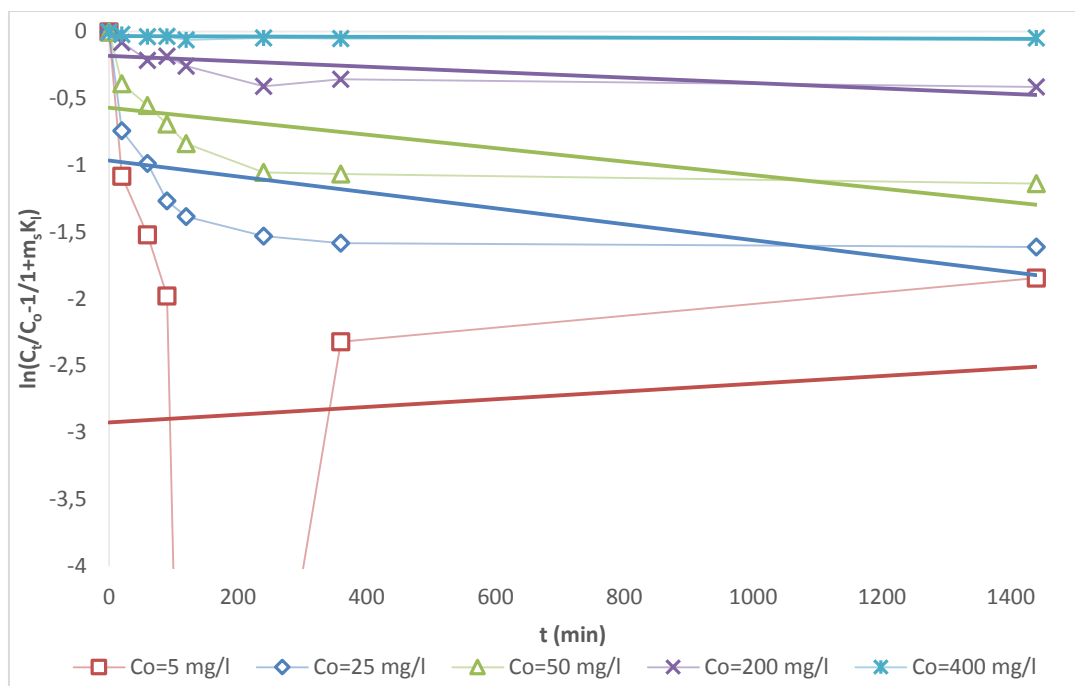
г) Pb



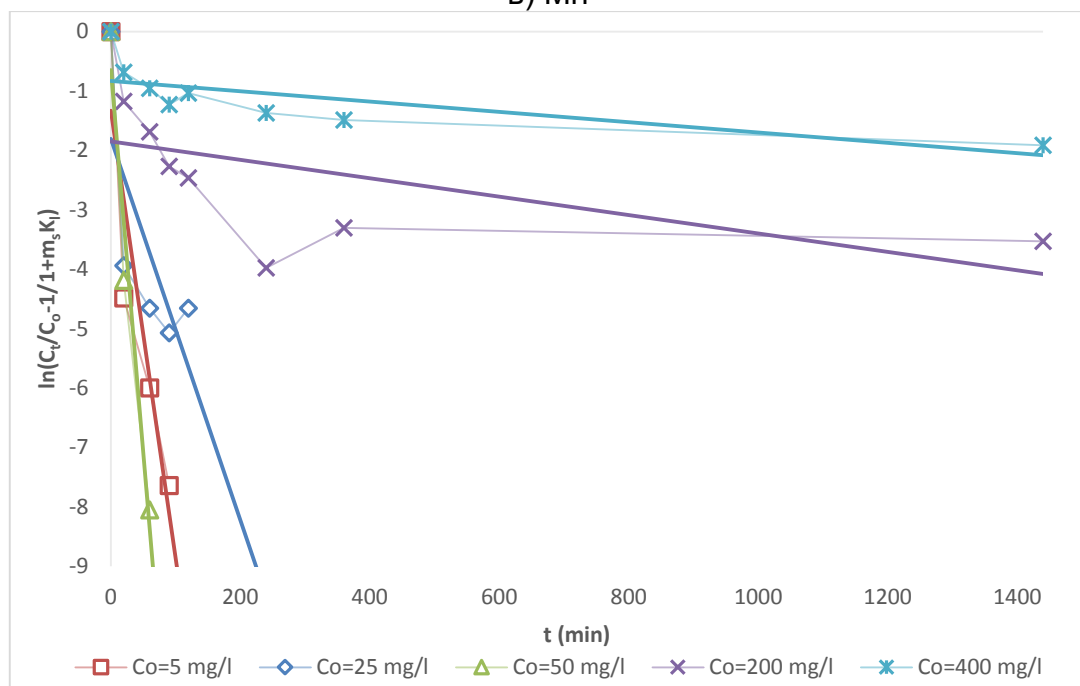
a) Cu



b) Zn



в) Mn



г) Pb

Слика 51. Интерполација на модел на филм дифузија според $\ln[(C_t/C_0) - (1/(1+m_s k_l))]$ наспроти времето

Figure 51. Fitting external mass transfer diffusion model according $\ln[(C_t/C_0) - (1/(1+m_s k_l))]$ vs. time

а) Cu

б) Zn

в) Mn

г) Pb

Табела 27. Добиени коефициенти за филм дифузија
Table27. Calculated film mass transfer coefficients

C _o (mg/l)	Cu		Zn		Mn		Pb	
	k _s (cm/s)	R ²	k _s (cm/s)	R ²	k _s (cm/s)	R ²	k _s (cm/s)	R ²
5	1.2x10 ⁶	0,0163	2.8 x10 ⁶	0.2349	7 x10 ⁷	0.0026	1.8 x10 ⁴	0.8542
25	9 x10 ⁶	0,5562	3.8 x10 ⁶	0.3722	1.4 x10 ⁶	0.2696	7.6 x10 ⁵	0.5715
50	6.9 x10 ⁶	0,3165	1.4 x10 ⁶	0.1538	1.2 x10 ⁶	0.3793	3.6 x10 ⁶	0.9553
200	1.2 x10 ⁶	0,1726	1.2 x10 ⁶	0.1538	5 x10 ⁷	0.4178	3.6 x10 ⁶	0.3143
400	1.2 x10 ⁶	0,2012	9 x10 ⁷	0.1399	4.7 x10 ⁸	0.1445	2.1 x10 ⁶	0.5281

Кај експерименти изведени со добра агитација, граничниот слој околу честичките се намалува, а со тоа се намалува и коефициентот на движењето на масата помеѓу флуидот и надворешната површина на честичката k_s , па оттука дифузијата во честичките е многу поверојатно дека ќе ја определува вкупната брзина на реакцијата (Yesim Sag, 2000). Многу ниски вредности за коефициентот k_s се добиени при моделирањето на резултатите добиени за стилбитот, што е и очекувано, бидејќи експериментите се изведени при голема брзина на мешање. Но според коефициентот на корелација R^2 јасно се забележува дека и овој модел не е доволно соодветен за да ни даде добра интерполација.

5.2.5. ДИСКУСИЈА НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Стилбитот, исто како и клиноптилолитот, е природен материјал и спаѓа во групата на зеолити кој се карактеризира со голема порозност.

Од испитувањето на хемиската рамнотежа е одреден максималниот капацитет на стилбитот за отстранување на бакар, цинк, манган и олово (25.6, 25.4, 5.4 и 27.2 mg/g соодветно) и како резултат на тоа е добиена селективната серија на стилбитот за овие катјони: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$. Оваа селективна серија целосно одговара со серијата добиена според хидратниот радиус на овие метали.

Експериментално добиените резултати успешно се моделирани со помош на Ленгмировите и Фројндлиховите адсорпциони изотерми. Ленгмировата изотерма дава подобра интерполација на резултатите од експериментите направени со водени раствори на бакарни, манганови и оловни јони, но за отстранување на цинковите јони подобра интерполација се добива со Фројндлиховата изотерма. Од добиените коефициенти за хетерогеност се доаѓа до заклучок дека стилбитот е хетероген минерал, а од споредбата на pH вредноста пред и по третманот може да се заклучи дека стилбитот има пуферна моќ.

Од испитувањето на кинетиката се покажа дека работните услови, како што се: почетната концентрација на метални јони во растворот, почетната pH вредност на растворот, масата на стилбитот и присуството на конкурентни јони во растворот, може да влијаат на адсорпциониот капацитет и ефикасноста на отстранување на јони на тешки метали со помош на стилбит.

Со зголемувањето на почетната концентрација на метални јони во растворот се зголемува количината на адсорбирани тешки метали (q_e), но се намалува ефикасноста на отстранување на истите. Со зголемување на почетната концентрација на тешки метали во растворот (5-400 mg/l), процентот на адсорбирани јони се намалува од 99% на 80% за бакарни јони, од 97% на 79% за цинкови јони, од 84% на 34% за јони на манган и од 100% на 85% за оловни јони.

Со зголемувањето на масата на стилбитот во растворот се зголемува адсорпцијата на тешки метали, затоа што масата на адсорбентот е зголемена, па повеќе места за адсорпција се достапни по единица маса на адсорбент.

Исклучок има кај оловните јони, овде разликата е скоро незабележителна, всушност количината на масата на стилбитот не влијае на атсорпцијата на оловни јони. И со помала количина тие се отстранети скоро целосно.

Со намалувањето на рН вредноста на растворот, од 4.5 до 2.5, се намалува ефикасноста на стилбитот за отстранување на тешките метали, затоа што H^+ јоните се натпреваруваат со тешките метални катјони за истите разменливи места.

Кај сите овие испитувања во првите 20 минути отстранувањето на тешките метали е најголемо, поточно, се јавува брза почетна атсорпција, проследена со опаѓање на брзината. Оваа почетна фаза на брза атсорпција повеќе одговара на јонска размена во микропорите на површината на стилбитот. Движечката сила на атсорпцијата во почетокот е многу висока и ова резултира со повисока почетна атсорпциона брзина. Сепак, по почетниот период атсорпцијата станува побавна, што може да се должи на побавна дифузија на катјоните во внатрешните пори на стилбитот. Катјоните потоа ги окупираат разменливите позиции во рамките на кристалната структура. Во овој случај се претпоставува дека јонска размена настанува помеѓу катјоните (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} и K^+) во рамките на неговата кристална структура и тешките метални јони (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+}) во растворот.

Следејќи ја количината на Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ јони потврдено е нивно присуството во растворот при рамнотежа, од што може да се заклучи дека еден од процесите коишто се вклучени во отстранувањето на овие тешки метали од растворот од страна на стилбитот е и јонската размена, особено во првите 20-тина минути.

Атсорпцијата во мултикомпонентниот раствор во споредба со атсорпцијата во еднокомпонентен раствор е значително намалена кај испитуваните тешки метали, освен кај оловото, каде што разликата е минимална, скоро незабележителна. Кај бакарот разликата е околу 10 процентуални единици, додека кај цинкот и манганот разликата во атсорпцијата меѓу еднокомпонентниот и мултикомпонентниот раствор е многу поголема, дури и над 50 процентуални единици.

Со моделирањето, според моделот на Weber и Morris и моделот на Furusawa и Smith, може да се заклучи дека истите не дадоа добро совпаѓање со експерименталните резултати. Моделирањето со помош на псевдокинетички

модел од втор ред даде добро совпаѓање и потврди дека не станува збор за хемиска адсорпција, туку за физичка адсорпција.

5.3. ИСТРАЖУВАЊА СО ОПАЛИЗИРАН ТУФ

5.3.1. КАРАКТЕРИСТИКИ НА ОПАЛИЗИРАН ТУФ

Трета користена природна сировина во ова испитување е аморфниот бел опализиран туф од Стрмош АД Рудници за неметали - Пробиштип, преработуван во фирмата Неметали - Чешиново, Република Македонија.

Опализираниот туф припаѓа во групата на пирокластични карпи. Лесен е и доста хигроскопен, доста е крт и дроблив и се одликува со голема порозност и висока термичка стабилност (Неметали Чешиново, 2015).

Хемискиот состав е даден во табела 28.

Табела 28. Хемиски состав на опализиран туф
Table 28. Chemical components on tuff

Хемискиот состав/ Chemical composition (%)	
SiO ₂	94,51
Al ₂ O ₃	4,04
Fe ₂ O ₃	0,12
CaO	0,25
MgO	0,07
K ₂ O	0,13
TiO ₂	0,06
Na ₂ O	0,09
NaO	0,25
загуби при жарење	1,48

Опализираниот туф во својот состав ги има следните минерали: тидимит, кристобалит, кварц, фелдспат и лимонит.

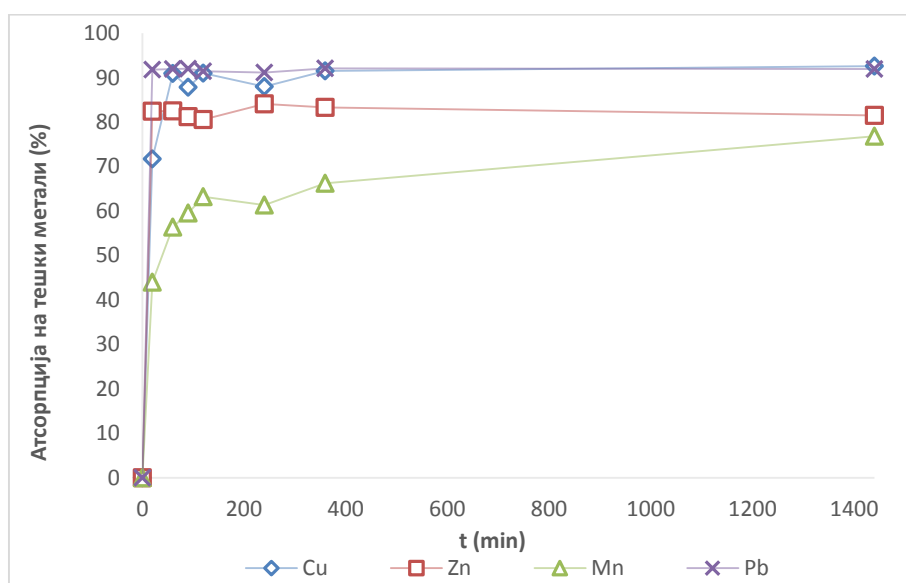
Физичките особини се дадени во табела 29.

Табела 29. Физички својства на опализиран туф
Table 29. Physical properties on tuff

Физички својства/ Physical properties	
Специфична тежина	2200 kg/m ³
Зафатнинска тежина	800 kg/m ³
Содржина на влага	3%
Порозност	17,89%
Специфична зафатнина на порите	0,098 m ³ /kg x 10 ⁻³

5.3.2. РЕЗУЛТАТИ ОД АНАЛИЗИРАЊЕТО НА ОПАЛИЗИРАН ТУФ

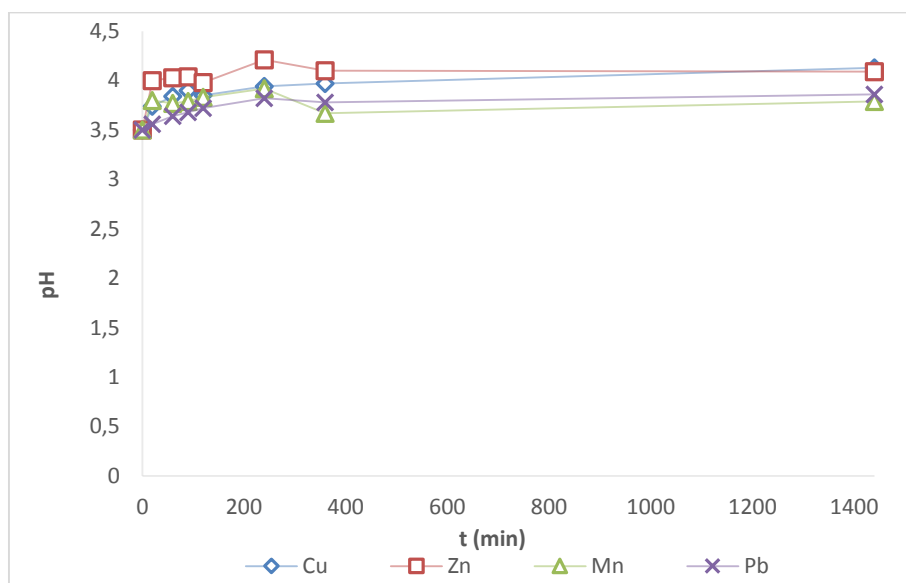
Со опализираниот туф се направени само прелиминарни испитувања со цел да се дојде до основни информации за неговата адсорпциона моќ, кои би ни послужиле за понатамошни детални испитувања. Експериментите се вршени при следните услови: 5 g опализиран туф се додава во 400 ml еднокомпонентен раствор на тешки метални јони (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+}), при почетна концентрација од 25 mg/l и при pH вредност 3.5. Растворот се меша 360 минути со брзина од 400 rpm. Експериментите се изведувани на собна температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$.



Слика 52. Атсорпција на тешки метали во раствор од страна на туф
Figure 52. Adsorption of heavy metals in solution by tuff

Според добиените резултати прикажани на сл. 52 може да се забележи дека отстранувањето на тешките метали со помош на опализираниот туф е прилично ефикасно, но во споредба со испитуваните природни зеолити: стилбит и клиноптилолит, ефикасноста е помала. Отстранувањето на Cu и Pb јони е над 91%, на цинкови јони е над 81%, додека јоните на манган се отстранети околу 77%. Од добиените резултати е добиена и селективната серија на опализираниот туф за испитуваните катјони и таа е: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Оваа селективна серија целосно одговара со серијата добиена според хидратниот радиус на овие метали, а се поклопува и со селективната серија добиена за стилбитот.

Од мерењето на рН вредноста пред третманот и за секој интервал од третманот може да се забележи дека зголемувањето на рН вредноста е многу мало, поточно, почетната рН вредност се зголемува максимално од 3.5 до 4.0. Споредено со резултатите добиени за исти вакви мерења кај клиноптилолитот и стилбитот може да констатираме поголема разлика, бидејќи рН вредноста за клиноптилолит доаѓа до 5.5 (сл. 21), додека за стилбит доаѓа сè до 6.2 (сл. 45). Според ова не може да се потврди пуферната моќ на опализираниот туф како што се потврдува кај стилбитот и клиноптилолитот.



Слика 53. Промена на рН вредност во раствор според атсорпција на тешки метали

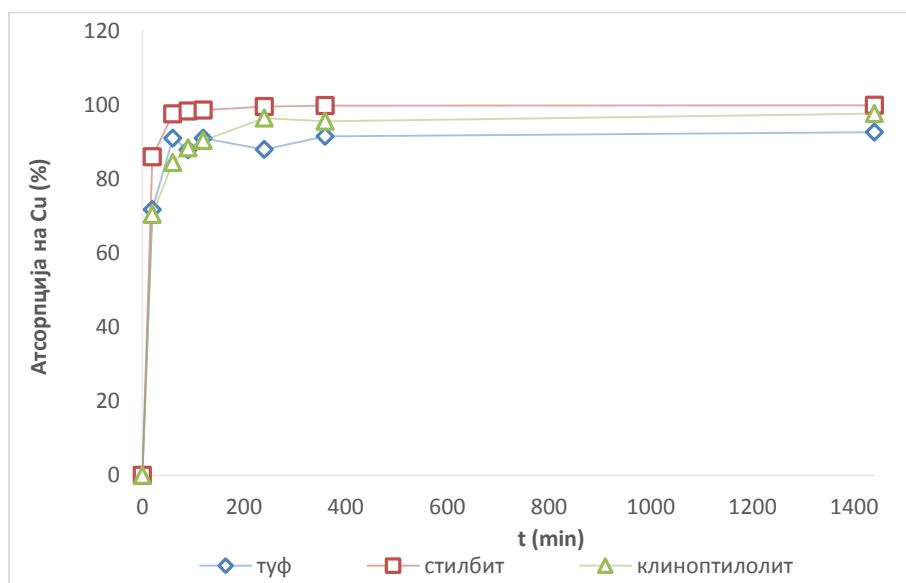
Figure 53. Change in solution pH as adsorption of heavy metals proceeds

Отстранувањето на бакарот, цинкот, манганот и оловото со помош на опализиран туф во првите 20 до 60 минути е најголемо, поточно се јавува брза почетна атсорпција проследена со опаѓање на брзината. Оваа почетна фаза на брза атсорпција повеќе одговара на јонска размена во микропорите на површината на опализираниот туф.

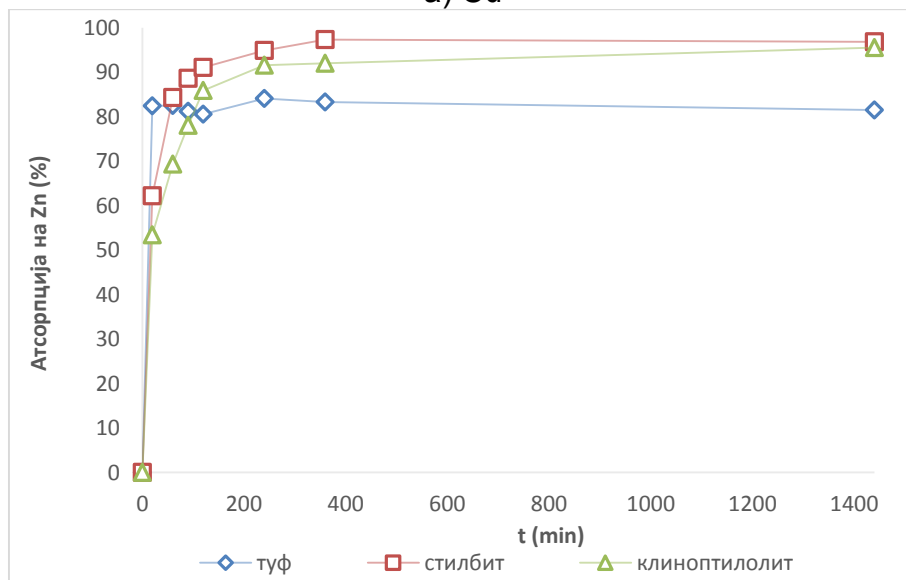
5.3.3. СПОРЕДБА НА ОПАЛИЗИРАН ТУФ СО КЛИНОПТИЛОЛИТ И СТИЛБИТ

Бидејќи за опализираниот туф се направени само основни испитувања кои би ни биле патоказ за понатамошните истражувања, во ова поглавје ќе ги споредиме со резултатите добиени од примената на клиноптилолит и стилбит како атсорбенти при исти работни услови (почетна концентрација на тешки метали 25 mg/l, маса на атсорбент 5g и pH вредност 3.5).

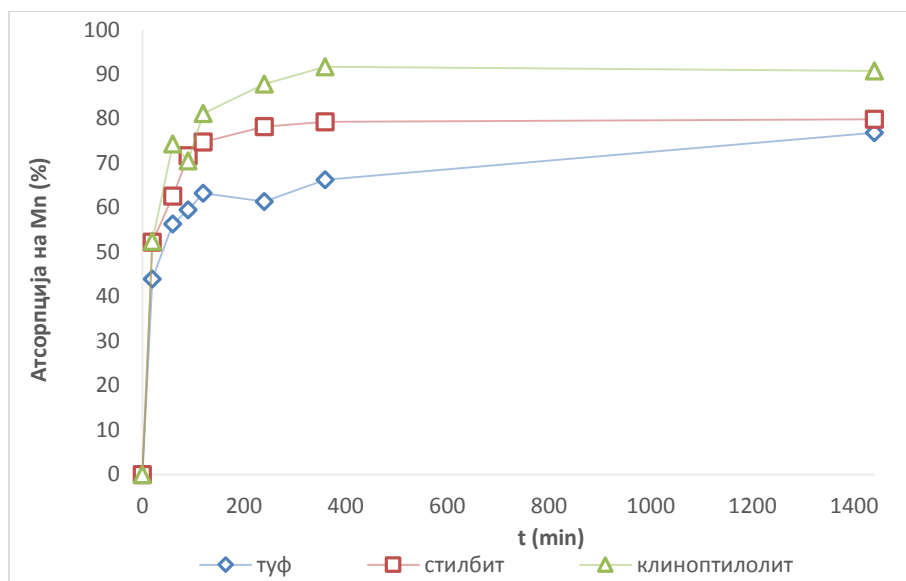
Споредбените графикони се прикажани на сл.54.



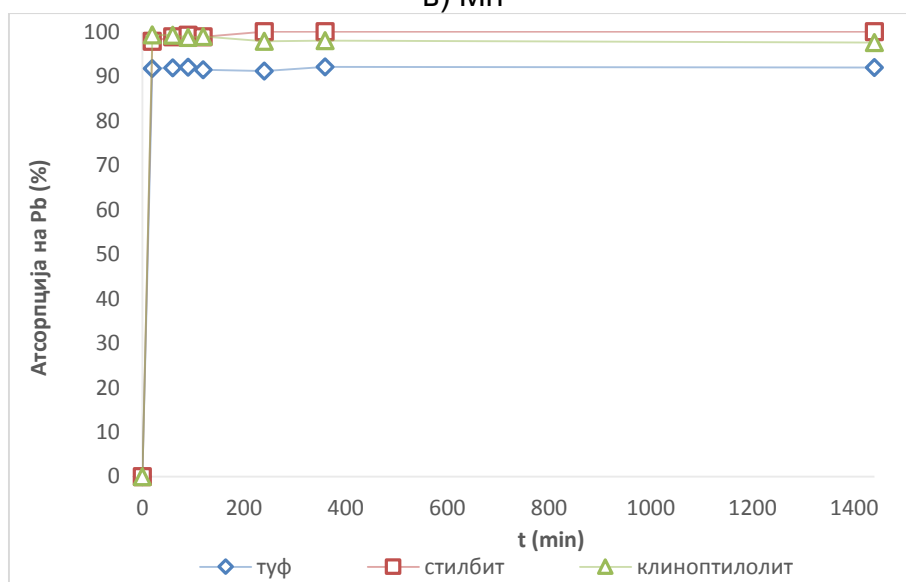
а) Cu



б) Zn



в) Mn



г) Pb

Слика 54. Споредбени графикони за атсорпција на тешки метали од страна на клиноптилолит, стилбит и туф

Figure 54. Comparable schedules for adsorption of heavy metals by clinoptilolite, stilbite and tuff

Од графиконите јасно се гледа дека најголема ефикасност на отстранување на испитуваните тешки метали од синтетички подготвени раствори се постигнува со стилбитот, потоа следува клиноптилолитот, додека најмала ефикасност се добива со примена на опализиран туф. Исклучок има само кај манганот, за кој најдобри резултати се добиваат кога како адсорбент се користи клиноптилолитот, следува стилбитот и најмала ефикасност, како и за другите испитувани тешки метали, се добива со опализиран туф.

5.4. ИСПИТУВАЊЕ НА ЗАГАДЕНИ РУДНИЧКИ ВОДИ

Со цел да се потврдат сознанијата од претходните испитувања за ефикасно отстранување на тешки метали од водени раствори и да се провери нивната примена во третирање на кисели руднички води загадени со тешки метали, направени се испитувања на води земени од рудници во Република Македонија. За таа цел се земени примероци на води загадени со испитуваните тешки метали од Рудникот за олово и цинк „CACA“ во Македонска Каменица и Рудникот за бакар „Бучим“ во Радовиш.

Почетната концентрација на испитуваните тешки метали во овие води е прикажана во табела 30, а pH вредноста на водите е прикажана во табела 31.

Табела 30. Почетна концентрација на тешки метали во рудничките води
Table 30. Initial metal concentration in mine water

Тешки метали/ Heavy metals (mg/l)	Mn	Cu	Zn	Pb
Води од Бучим/ Water from Bucim	9,574	10,985	0,061	0,123
Води од CACA/ Water from SASA	2,053	0,66	2,219	0,329

Табела 31. pH вредност на рудничките води
Table 31. pH value of mine water

	pH
Води од Бучим/ Water from Bucim	4,73
Води од CACA/ Water from SASA	3,90

Од почетната концентрација и pH вредност на овие води се гледа дека станува збор за кисели руднички води со висока концентрација на тешки метали. Во споредба со максимално дозволените концентрации на тешки метали во водите во Р. Македонија (табела 32) се гледа дека овие води ги надминуваат скоро сите максимално дозволените концентрации, дури и на водите коишто спаѓаат на класа V. Затоа е неопходен третман на овие загадени води пред нивно испуштање во природните водотеци.

Табела 32. Стандарди за квалитет на водите во Р. Македонија: максимално дозволени концентрации на тешки метали во водите

Table 32. Standards for water quality in Republic of Macedonia: Maximum permissible concentrations of heavy metals in water

Елементи Elements	Класификација на води и концентрација (mg/l) Classification of water and concentration (mg/l)		
	I-II класа	III-IV класа	V класа
Cu	0.01	0.05	> 0.05
Zn	0.1	0.2	> 0.2
Mn	0.05	1	> 1
Pb	0.01	0.03	> 0.03
pH	6.3-8.5	5.3-6.3	< 5.3

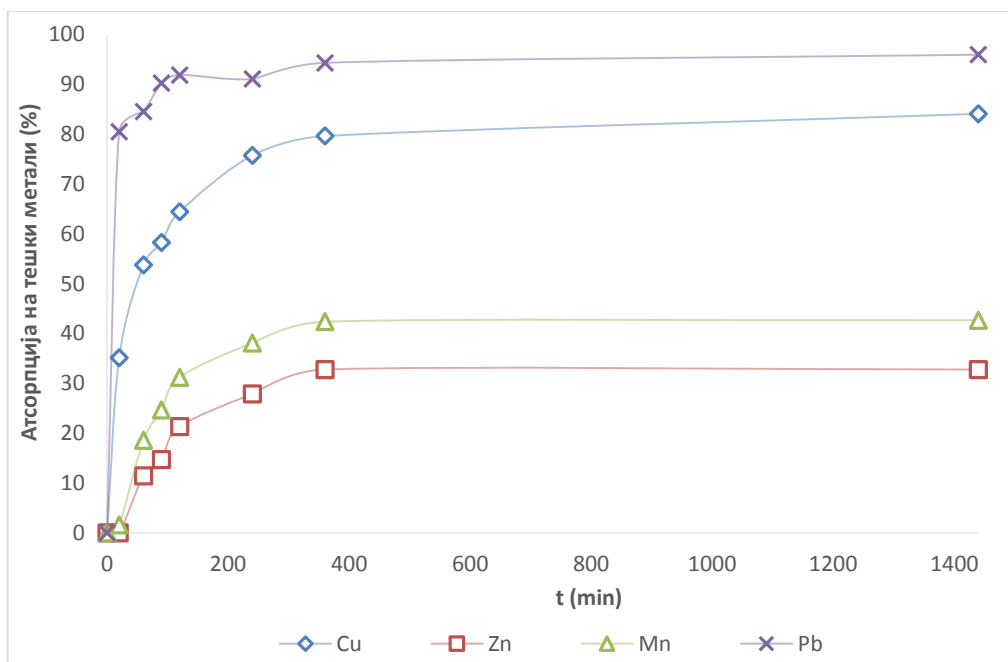
(Извадок од Регулатива за класификација на води, „Службен весник на РМ“ бр.18-99)

Во претходните поглавја се презентирани резултатите од испитувањата што се направени за отстранување на тешки метали со примена на природни зеолити (клиноптилолит и стилбит) и опализираниот туф. Од добиените резултати е констатирано дека стилбитот има најголема ефикасност за отстранување на испитуваните тешки метали: бакар, цинк, манган и олово. Покрај најголемата моќ за отстранување на овие метали, стилбитот е и домашна суровина која е лесно достапна и со прифатлива цена.

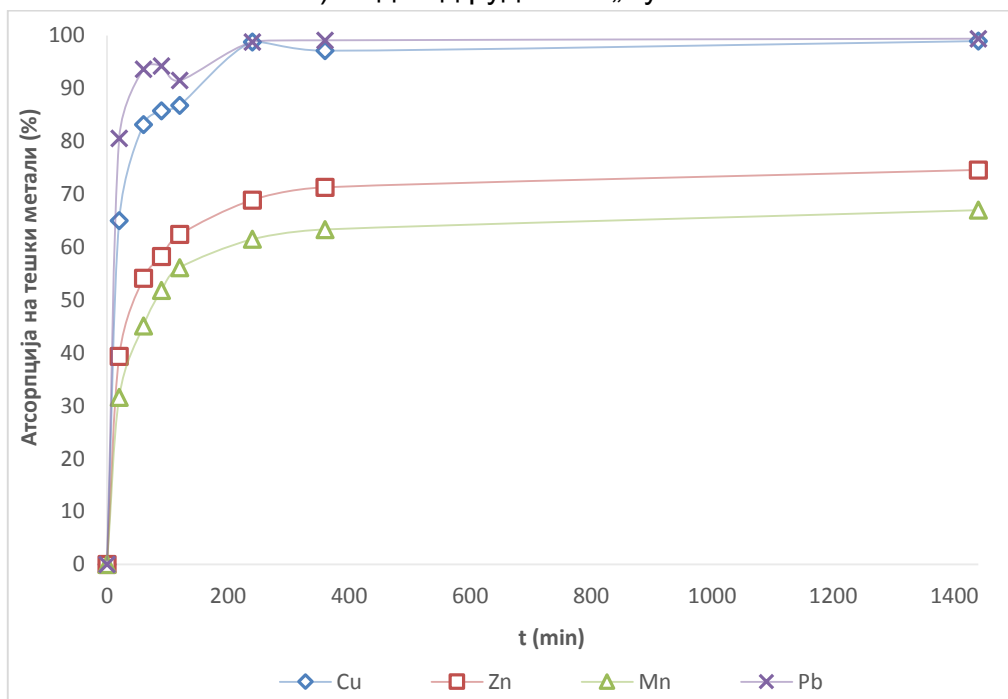
Поради поволностите коишто ги нуди стилбитот, понатамошните испитувања чијашто цел е да се добијат сознанија за ефикасно отстранување на тешки метали од природни руднички води се извршени токму со оваа природна суровина.

Условите при кои се работени експериментите се следни: во 400 ml дренажна вода се додава 5 g стилбит и се меша со брзина од 400 rpm во времетраење од 360 min на температура од $20 \pm 1^\circ\text{C}$. По истекот од 360 минути водата се остава да стои до 1440 минути. За да се одреди кинетиката на адсорпција примероци од вода се земани по 20, 60, 90, 120, 240, 360 и 1440 минути и истите се анализирани на заостаната количина на тешки метали во водата.

Експериментално добиените резултати се прикажани на сл. 55.



а) Води од рудникот „Бучим“



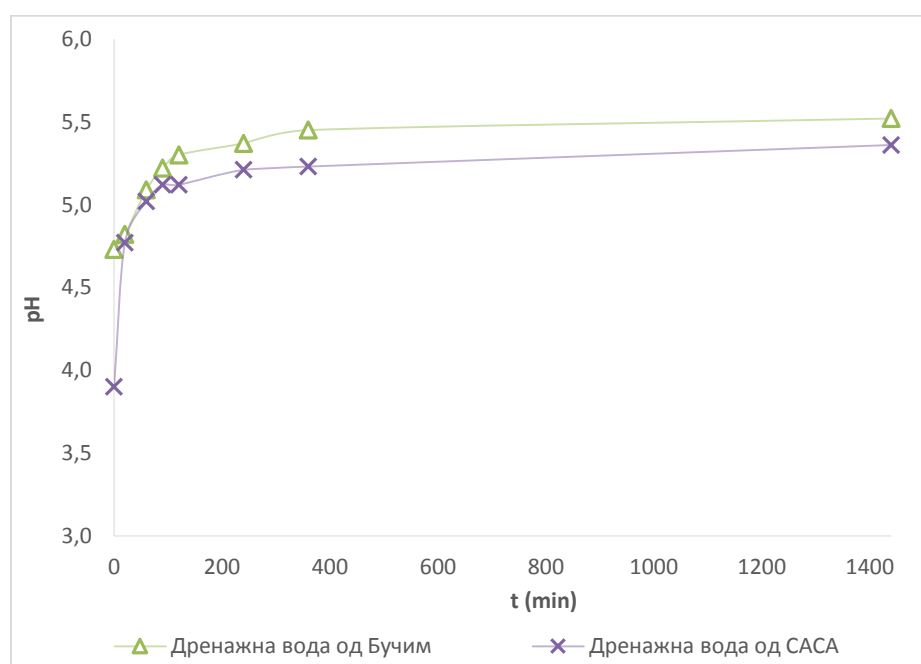
б) Води од рудникот „CACA“

Слика 55. Атсорпција на тешки метали во однос на времето
Figure 55. Adsorption of heavy metals vs. time

Од прикажаните резултати може да се забележи дека поголема ефикасност на отстранување се јавува кај оловото и бакарот во однос на отстранувањето на цинкот и манганот, како што и се очекуваше според резултатите добиени од истражувањата со едно и мултикомпонентните синтетички раствори. Добиената селективна серија на стилбитот се потврдува

кај анализите направени на водите од Рудникот „САСА“, каде што најголемо отстранување има на оловото, потоа на бакарот, цинкот и манганот. Кај анализите направени на водите од Рудникот „Бучим“ имаме промена на местата на Zn и Mn, што веројатно се должи на зголемената почетна концентрација на манган во однос на концентрацијата на цинк во испитуваната вода.

Покрај концентрацијата на тешки метали, мерена е и рН вредноста на водите пред и за време на третманот. На сл.56 е прикажана промената на рН вредноста соодветно за секој временски интервал. Пуферната моќ на стилбитот е веќе потврдена во поглавје 5.2, сл. 45. РН вредноста на дренажната вода од „Бучим“ се менува од 4.73 на 5.52, додека кај дренажната вода од „САСА“ се менува од 3.90 на 5.36.



Слика 56. Промена на рН вредност во однос на времето
Figure 56. Change of pH vs. time

Резултатите од овие испитувања покажуваат дека отстранувањето на испитуваните тешки метали со помош на стилбит се одвива ефикасно. Споредувајќи ја концентрацијата на тешките метали по третманот, прикажани во табела 33, со максимално дозволените концентрации на тешки метали во водите во Р. Македонија (табела 32), може да заклучиме до која класа на води сме ги прочистиле овие руднички води.

Табела 33. Заостаната концентрација на тешки метали во рудничките води по третманот

Table 33. Heavy metal concentration in mine water after treatment

Тешки метали/ Heavy metal (mg/l)	Mn	Cu	Zn	Pb
Води од Бучим/ Water from Bucim	5,489	1,75	0,041	0,005
Води од CACA/ Water from SASA	0,678	0,007	0,564	0,002

Споредувајќи ги резултатите за третираната дренажна вода од „Бучим“, може да се заклучи дека според pH вредноста спаѓа во води од III и IV класа, според концентрацијата на цинк и олово во води од I класа, а според концентрацијата на бакар и манган ги надминува максимално дозволените концентрации на водите од V класа.

Од резултатите добиени за третираната дренажна вода од „CACA“ се заклучува дека според pH вредноста таа спаѓа во води од III и IV класа, а според концентрацијата на бакар и олово во води од I класа. Според концентрацијата на манган спаѓа во води од III и IV класа, додека концентрацијата на цинк ги надминува максимално дозволените концентрации на водите од V класа.

Според горекажаното може да се констатира дека стилбитот успешно може да ги отстранува овие тешки метали и кај водите од реални средини. Третирајќи ги со стилбит се намалува концентрацијата на тешки метали и се зголемува pH вредноста, така што може да се испуштаат во природните водотеци како води од III и IV класа. Со дополнителни испитувања може да се дефинираат соодветните работни услови за карактеристична загадена вода.

6. ЗАКЛУЧОК

Целта да се исполнат строгите стандарди за квалитетот на животната средина налага потреба од третирање на водите загадени со тешки метали пред истите да се испуштат во природните водотеци.

Во оваа докторска дисертација е испитувана можноста за примена на природни сировини, како што се: клиноптиолит, стилбит и опализиран туф за отстранување на тешки метали (Pb, Zn, Mn и Cu) од загадени руднички води.

Од прелиминарните испитувања за овие природни сировини заклучено е дека стилбитот дава најдобри резултати, нешто помала ефикасност се добива со клиноптилолитот, додека опализираниот туф има најмала моќ на адсорпција, заради што подетални испитувања се направија со клиноптилолитот и стилбитот.

Стилбитот и клиноптилолитот спаѓаат во групата на зеолити и имаат голема површина која се должи на нивната голема порозност. Истражувањата покажаа дека најголема порозност има стилбитот 48.4%, следува клиноптилолитот 20.2% и опализираниот туф со порозност од 17.89%.

Од испитувањето на карактеристиките на овие природни сировини може да се констатира дека клиноптилолитот има поголем капацитет на катјонска размена од стилбитот. Вкупниот капацитет на катјонска размена на клиноптилолитот се движи во границите од 180 до 220 meq/100 g, додека на стилбитот е во границите од 94 до 107 meq/100 g.

Од испитувањата на хемиската рамнотежа е определен максималниот капацитет на адсорпција на клиноптилолитот и стилбитот за отстранување на бакар, олово, цинк и манган, како и сериите на селективност за овие катјони.

Максималниот капацитет на клиноптилолитот за отстранување на бакар, цинк, манган и олово е 4.68, 4.065, 4.107 и 30.14 mg/g соодветно. Според овие вредности се добива и селективната серија која е: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$.

Максималниот капацитет на стилбитот за отстранување на бакар, цинк, манган и олово е 25.6, 25.4, 5.4 и 27.2 mg/g соодветно, а како резултат на тоа е добиена селективната серија на стилбитот за овие катјони: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$.

Селективната серија на опализираниот туф за испитуваните катјони е: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$. Оваа селективна серија е идентична со селективната

серија добиена за стилбитот, како и со серијата добиена според хидратниот радиус на овие метали. Отстапување од оваа селективна серија се појавува кај клиноптилолитот, поточно се појавува промена на местата на манганот и цинкот. Доаѓањето на манганот пред цинкот, укажува на поголемо влијание на хидратната енталпија, бидејќи манганот има помала енергија од цинкот, во споредба со хидратниот радиус.

Добиените резултати од испитувањата за хемиската рамнотежа успешно се моделирани со помош на адсорпционите модели на Langmuir и Freundlich, при што Ленгмировата изотерма дава подобра интерполација на резултатите. Отстапување има кај експериментите направени со клиноптилолит при pH вредност 2.5 и експериментите направени со стилбит за отстранување на цинкови јони, каде што подобра интерполација се добива со Фројндлиховата изотерма.

Од добиените коефициенти за хетерогеност се доаѓа до заклучок дека клиноптилолитот и стилбитот се хетерогени минерали.

Споредбата на pH вредноста пред и по третманот укажува дека клиноптилолитот и стилбитот имаат пуферна моќ. Следена е промената на pH вредноста и кај испитувањата направени со опализиран туф, но овде не е забележан значителен пораст, па не може да се потврди неговата пуферна моќ.

Брзината на реакција може да биде под влијание на повеќе фактори. Во докторатот се испитувани: масата на адсорбентот, почетната pH на растворот, почетната концентрација на тешки метали во растворот и присуството на конкурентни јони.

Во однос на почетната концентрација на метални јони во растворот може да се заклучи дека зголемената концентрација на метални јони во растворот доведува до зголемена количината на адсорбирани тешки метали. Истовремено тоа резултира со намалена ефикасност на отстранување на истите. До истиот заклучок е дојдено при испитувањата како со клиноптилолитот, така и со стилбитот.

Истражувањата за влијанието на масата на адсорбентот покажаа дека со зголемување на истата се зголемува адсорпцијата на тешки метали, затоа што поголемата маса на адсорбент значи дека за адсорпција се достапни повеќе места по единица маса на адсорбент. Исклучок има кај отстранувањето на оловни јони, што особено е изразено кај испитувањата со стилбит, па може да

се заклучи дека количината на масата на атсорбент не влијае на атсорпцијата на оловни јони.

Со намалувањето на рН вредноста на растворот, од 4.5 до 2.5, се намалува ефикасноста на отстранување на тешките метали како со клиноптилолит, така и со стилбит. Ова се должи на тоа што H^+ јоните се натпреваруваат со тешките метални катјони за истите разменливи места. Отстапување има само кога станува збор за оловни јони, кога рН вредноста на растворот нема значително влијание врз атсорпцијата.

Следејќи ја кинетиката на атсорпција е заклучено дека со клиноптилолитот висок процент на отстранети јони се постигнува во првите 20 до 60 минути во зависност од останатите работни услови, додека со стилбитот во сите испитувани случаи добивме податоци кои покажаа дека високиот процент на отстранети јони се постигнува уште во првите 20 минути. Тоа значи дека се јавува брза почетна атсорпција, со тенденција на понатамошно опаѓање на брзината. Оваа почетна фаза на брза атсорпција повеќе одговара на јонска размена во микропорите на површината на атсорбентот во првите минути. Движечката сила на атсорпцијата во почетокот е многу висока и овозможува повисока почетна атсорпциона брзина. После почетниот период, атсорпцијата станува побавна, што може да се должи на побавната дифузија на катјоните во внатрешните пори на атсорбентот. Катјоните потоа ги окупираат разменливите позиции во рамките на кристалната структура. Во овој случај се претпоставува дека јонска размена настанува помеѓу катјоните (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} и K^+) во рамките на неговата кристална структура и тешките метални јони (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+}) во растворот.

Потврда дека отстранувањето на тешките метали од растворот може да биде и како резултатна јонска размена, особено во првите 20-тина минути, е регистрираното присуство на Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ во растворот.

Присуството на конкурентни јони, исто така, влијае врз атсорпцијата кај клиноптилолитот и стилбитот. Атсорпцијата во мултикомпонентниот раствор во споредба со атсорпцијата во еднокомпонентен раствор е значително намалена кај испитуваните тешки метали, освен кај оловото, каде што разликата е минимална, скоро незабележителна.

Од испитувањата на кинетиката се покажа дека работните услови, како што се: почетната концентрација на метални јони во растворот, почетната рН

вредност на растворот, масата на атсорбентот и присуството на конкурентни јони во растворот, може да влијаат на атсорпциониот капацитет и ефикасноста на отстранување на бакар, цинк и манган од раствор, како со клиноптилолитот, така и со стилбитот. Кај испитувањата за отстранување на оловото од раствор сите овие фактори имаат многу помало влијание. Ова отстапување на оловото скоро кај сите испитувани услови и кај двете природни суровини може да биде како резултат на неговиот најмал хидратен радиус. Тоа значи дека оловото успева да се атсорбира побрзо и во поголеми количини во споредба со поголемите катјони, бидејќи помалите катјони може да поминат низ микропорите и каналите на зеолитната структура полесно. Освен тоа, оловото има и најмала хидратна енталпија. Колку повеќе катјонот е хидриран толку е посилна неговата хидратна енталпија и помалку може да биде во интеракција со атсорбентот. Затоа, катјоните со ниска хидратна енергија, како што е оловото, се атсорбираат подобро во споредба со катјоните со висока хидратна енергија.

Моделирањето на резултатите добиени од кинетиката на атсорпција е извршено со: псевдокинетички модел од втор ред, моделот на Weber и Morris и моделот на Furusawa и Smith. Најбавниот чекор на реакцијата, преку кој би се определила вкупната брзина на реакцијата при отстранување на тешки метали од раствор со клиноптилолит, не е строго дефиниран. Може да се претпостави дека дифузијата во граничниот слој околу честичките и дифузијата во честичките заемно ја контролираат брзината на атсорпција.

За разлика од резултатите добиени за клиноптилолитот, моделирањето за стилбитот со моделот на Weber и Morris и моделот на Furusawa и Smith не дадоа добро совпаѓање со експерименталните резултати. Псевдокинетички модел од втор ред, како кај клиноптилолитот, така и кај стилбитот, потврди дека не станува збор за хемиска атсорпција, туку за физичка атсорпција.

За да се провери примената на атсорбентот кој покажа најдобри резултати при синтетички раствори, истиот го испитавме и за отстранување на тешки метали од загадени руднички води. Испитани беа примероци од дренажни води од Рудникот за олово и цинк „CACA“ во Македонска Каменица и Рудникот за бакар „Бучим“ во Радовиш.

Резултатите покажаа дека поголема ефикасност на отстранување се добива за оловото и бакарот во однос на отстранувањето на цинкот и манганот, како кај водите од „CACA“, така и кај водите од „Бучим“. Истото и се очекуваше

според резултатите добиени од истражувањата со едно и мултикомпонентни синтетички раствори.

Добиената селективна серија на стилбитот за синтетички раствори се потврди и при анализите направени со водите од рудникот „САСА“, каде што најголемо отстранување има на оловото, потоа на бакарот, цинкот и манганот. Кај анализите направени со водите од Рудникот „Бучим“ имаме промена на местата на Zn и Mn, што веројатно се должи на зголемената почетна концентрација на манган во однос на концентрацијата на цинк во испитуваната вода.

Според горекажаното може да се констатира дека со стилбитот успешно може да се отстранат испитуваните тешки метали и кај водите од реални услови. Намалената концентрација на тешки метали и зголемената pH вредност овозможува овие води да се испуштат во природните водотеци како води од III и IV класа со претходно дефинирани оптимални работни услови за карактеристична загадена вода.

КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

- A. R. Rahmani, A. H. (2004). Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 1(2), 125-133.
- Abadzic, S. D. (2001). Particle release and permeability reduction in a natural zeolite (clinoptilolite) and sand porous medium. *Environmental Science and Technology*, 35, 4501-4508.
- Achanai Buasri, N. C. (2008). Use of Natural Clinoptilolite for the Removal of Lead (II) from Wastewater in Batch Experiment. *Chiang Mai J. Sci.*, 35(3), 447-456.
- Alvarez-Ayuso, E. G.-S. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites . *Water Research*, 37, 4855-4862.
- Ammann, L. (2003). *Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals*. Dissertation, Christian - Albrechts - Universität, Kiel.
- Anatol Malijevsky, J. P. (2005). *Physical chemistry in breif*. Prague: Institute of Chemical Technology, Faculty of Chemical Engineering.
- Armenante-NJIT, P. M. (н.д.). Повратено од <http://www.yumpu.com/en/document/view/6323499/adsorption-continuing-education-at-njit>
- B. Calvo, L. C.-B.-G. (2009). Continuous elimination of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ and NH₄⁺ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials, Volume 166, Issues 2–3*, 619–627.
- B.H. Hameed, M. E.-K. (2008). Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic. *Journal of Hazardous Materials* 159, 574-579.
- Barrer, V. R. (1978). *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. London: Academic Press Inc.
- Brown, M. B. (2002). *Mine water treatment: Technology, application and policy* . London: IWA Publishing, p. 448.
- Cabrera, C. G. (2005). Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 477-481.
- ÇAĞIN, V. (2006). *Use of clinoptilolite for copper and nickel removal from aqueouse solutions*. The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical Univercity.
- Cincotti, A. M. (2006). Heavy metal uptake by Sardinian natural zeolites: Experiment and modelling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 1074-1084.
- Clint Sutherland, C. V. (2010). A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, fomes fasciatus. *International Research Journal of Plant Science Vol. 1(4) pp. 107-117 October 2010*, 107-117.

- Colella, C. (1991). Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, 31, 554-562.
- Connors, K. A. (1990). *Chemical Kinetics: The study of reaction rates in solution*. VCH Publishers, USA.
- Desta, M. B. (2013). Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics, Hindawi Publishing Corporation*.
- Doula, M. I. (2002). Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg and Si release from clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 237-250.
- E. Erdem, N. K. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science, Volume 280, Issue 2*, 309–314.
- G. Blanchard, M. M. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolite. *Water Res.* 18, 1501-1507.
- Grégorio Crini, P.-M. B. (н.д.). Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewater.
- Gunay, A. A. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362 – 371.
- Harland, C. (1994). *Ion Exchange: Theory and Practice, second edition*. The Royal Society of Chemistry.
- Heping Cui, L. L. (2006). Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration. *Water Research*, 40, 3359-3366.
- <http://eea.government.bg/>. (н.д.). Повратено од
<http://eea.government.bg/bg/output/daily/pollutants/mn.html>:
<http://eea.government.bg/bg/output/daily/pollutants/mn.html>
- I. A. W. Tan, B. H. (2010). Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Journal of Applied Sciences*, 10, 2565-2571.
- I. Mobasherpour, E. S. (2012). Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 439–446.
- I. Tsibranska, E. H. (2011). Bulgarian Chemical Communications, Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones. *Bulgarian Chemical Communications, Volume 43, Number 3*, 370-377.
- I.A.W. Tan, B. H. (2010). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. *Journal of Applied Sciences*, 2565-2571.

- Inglezakis, V. D. (1999). Effect of pore clogging on kinetics of lead uptake by clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 215, 54 – 57.
- Inglezakis, V. L. (2003). Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 49-54.
- Inglezakis, V., Loizidou, M., & Grigoropoulou, H. (2002). Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water Research*, 36, 2784-2792.
- Itodo A.U., A. F. (2010). Intraparticle Diffusion and Intraparticulate Diffusivities of Herbicide on Derived Activated Carbon. *Researcher*;2(2).
- J. Peric, M. T. (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* 38 , 1893–1899.
- L. Mihaly-Cozmuta, A. M.-C. (2014). Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. *Journal of Environmental Management* 137, 69-80.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Leinonen, H. L. (2001). Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons. *Waste Management and Research*, 19, 45-57.
- M. Kobya, E. D. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96(13), 1518–1521.
- M.J. Zamzow, B. E. (1990). Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Technol.* 25, 1555-1569.
- Malliou, E. L. (1994). Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite. *Science of the Total Environment*, 149, 139 – 144.
- Moreno, N. Q. (2001). Utilization of zeolites synthesised from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environmental Science and Technology*, 35, 3526-3534.
- Motsi, T. (2010). *REMEDIATION OF ACID MINE DRAINAGE USING NATURAL ZEOLITE*, Doctoral thesis. United Kingdom: School of Chemical Engineering, The University of Birmingham.
- Nightingale, E. R. (1959). Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.*, 63 (9), 1381–1387.
- Okewale, A. B. (2013). Adsorption Isotherms and Kinetics Models of Starchy Adsorbents on Uptake of Water from Ethanol – Water Systems. *International Journal of Applied Science and Technology*, Vol. 3 No. 1, 35-42.
- Papageorgiou, K. K. (2006). Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1765 – 1772.

- Richardson, J. H. (2002). *Coulson & Richardson's Chemical Engineering Volume 2, Fifth edition*. Butterworth Heinemann.
- S. Karthikeyan, B. S. (2010). Film and Pore Diffusion Modeling for Adsorption of Reactive Red 2 from Aqueous Solution on to Activated Carbon Prepared from Bio-Diesel Industrial Waste. *E-Journal of Chemistry*, 7(S1), S175-S184.
- Sabry M. Shaheen, A. S. (2012). Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System. *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 3, No. 4, 362-367.
- Saeedeh Hashemian, S. H. (2013). Adsorption of Fe(III) from Aqueous Solution by Linde Type-A Zeolite. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 123-126.
- Shaban Jakupi, M. G. (2014). Влијанието на температурата врз останувањето на јони на со и пи од водени раствори со клиноптилолит. *Natural Resources and Technology*, 8(8), 95-104.
- Silvio Roberto Taffarel, J. R. (2009). On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering* 22 , 336–343.
- Skousen, J. (н.д.). *Overview of Passive Systems for Treating Acid Mine Drainage*. Повратено од West Virginia University:
<http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt.htm>
- Sprynskyy, M. (2009). Solid–liquid–solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite–sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 161, Issues 2–3, 1377–1383.
- Sprynskyy, M. B. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28.
- Taenzana, B. (2011). *Adsorption of cadmium, nickel and lead on modified natural zeolite*. University of the Witwatersrand.
- W.A.Gin, A. A. (2014). Kinetics and Isotherm Studies of Heavy Metal Removals from Electroplating Wastewater Using Cassava Peel Activated Carbon. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 3(1), 25-34.
- Y.S. Ho, G. M. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451-465.
- Y.S. Ho, J. N. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation and purification methods* 29(2), 189–232 .
- Yesim Sag, Y. A. (2000). Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin. *Process Biochemistry* 36, 157-173.
- Yuan, G. S. (1999). Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies. *Journal of Environmental Science and Health*, 34, 625 – 648.

- Zendelska, A. (2010). Applications of zeolites for wastewater treatment with ion exchange and adsorption. *Natural Resources and Technologies*, 4 (4) ISSN 185-6966, 141-150.
- Елизабета, К. (2012). *Примена на секвенцијална екстракција како метод за проценка на дистрибуцијата и мобилноста на бакарот во лозови насади*. Штип: УГД.
- Зенделска, А. (2010). *Проценка на квалитетот на водите, почвите и седиментите во околината на хидројаловиштето на рудникот САСА и неговото влијание врз животната средина*. Штип: Универзитет „Гоце Делчев“.
- K. Blažev, T. S.-I. (2014). Zeolite bearing tuff in the Vetunica deposit northern marginal part of the famous Kratovo-Zletovo volcanic area, Eastern Macedonia. *Proceedings of the XX Congress of Carpathian Balkan Geological Association*, (стр. 164-167). Tirana, Albania.
- K. Blažev, T. S.-I.-P. (2012). Preliminary investigations into the mineralogy and potential uses of the stilbite rich tuffs from kratovo–zletovo volcanic area, Republic of Macedonia. *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, 65(2), 187-192.
- Голомеова, М. Зенделска, А. (2012). Руднички дренажи и постапки за нивно третирање. *Зборник од 4 конгрес на еколозите*. Охрид.
- Неметали Чешиново*. (2015). Повратено од <http://www.nemetali.mk/home.html>
- Шијакова-Иванова, Т. Мирчовски, В. (н.д.). Зеолити и нивна употреба. *Македонско рударство и геологија* 22.
- Шоптрајанов, Б. (1979). *Физичка хемија*. Штип: Рударско-геолошки факултет.

ЛИСТА НА ТАБЕЛИ

Табела 1. Хемикалии за оксидација, неутрализација и коагулација/флокулација	11
Табела 2. Видови на зеолити	29
Табела 3. Хемиски состав на клиноптилолитот	47
Табела 4. Капацитет на катјонска размена	47
Табела 5. Елементарен состав на шесте примероци од природен зеолит	52
Табела 6. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на бакар од раствор со помош на клиноптилолит	55
Табела 7. Минимална pH вредност потребна за комплетна преципитација на јоните на тешките метали како хидроксиди (Brown, 2002)	59
Табела 8. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на цинк од раствор со помош на клиноптилолит	59
Табела 9. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на манган од раствор со помош на клиноптилолит	63
Табела 10. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на олово од раствор со помош на клиноптилолит	67
Табела 11. Пример од литературата на експериментално определени селективни серии за природен зеолит за различни тешки метали	70
Табела 12. Ефект од маса на клиноптилолит за отстранување на тешките метали од раствор	74
Табела 13. Ефект од почетна концентрација на растворот врз атсорпциониот капацитет на клиноптилолит	81
Табела 14. Промена на константа на брзина при различни почетни концентрации	90
Табела 15. Добиени константи на брзина за дифузија во честичка	93
Табела 16. Добиени коефициенти за филм дифузија	98
Табела 17. Хемиски состав на зеолитизиран туф	103
Табела 18. Капацитет на катјонска размена на зеолитизиран туф	103
Табела 19. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на бакар од раствор со помош на стилбит	108
Табела 20. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на цинк од раствор со помош на стилбит	111
Табела 21. Константи добиени од рамнотежни атсорпциони изотерми за отстранување на манган од раствор со помош на стилбит	114
Табела 22. Константи добиени од рамнотежните атсорпциони изотерми за отстранување на олово од раствор со помош на стилбит	116
Табела 23. Ефект од масата на стилбитот за отстранување на тешки метали од раствор	121
Табела 24. Ефект од почетна концентрација на растворот врз атсорпцион капацитет на стилбит	126
Табела 25. Промена на константата на брзината при различни почетни концентрации	135
Табела 26. Добиени константи на брзина за дифузијата во честичката	138
Табела 27. Добиени коефициенти за филм дифузија	143
Табела 28. Хемиски состав на опализиран туф	147
Табела 29. Физички својства на опализиран туф	147
Табела 30. Почетна концентрација на тешки метали во рудничките води	152
Табела 31. pH вредност на рудничките води	152
Табела 32. Стандарди за квалитет на водите во Р. Македонија: максимално дозволени концентрации на тешки метали во водите	153
Табела 33. Заостаната концентрација на тешки метали во рудничките води по третманот	156

ЛИСТА НА СЛИКИ

Слика 1. Шема на активен третман	10
Слика 2. Шематски дијаграми на системите за пасивен третман	15
Слика 3. Структура на зеолит	27
Слика 4. Микрографии на примероци од клиноптилолит	50
Слика 5. Шест примероци од природен зеолит и деловите каде што е извршена анализата	51
Слика 6. X-Ray дифракција на природен зеолит	53
Слика 7. Атсорпциони изотерми на бакар	56
Слика 8. Рамнотежни изотерми за отстранување на бакар од раствор	57
Слика 9. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации за бакар. Растворите се со различна почетна pH вредност. Грешката при читањето на pH вредноста е $\pm 0,2$	58
Слика 10. Атсорпциони изотерми на цинк	60
Слика 11. Рамнотежни изотерми за отстранување на цинк од раствор	61
Слика 12. Промена на pH вредноста при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации за цинк. Растворите се со различна почетна pH вредност. Грешката при читањето на pH вредноста е $\pm 0,2$.	62
Слика 13. Атсорпциони изотерми на манган	64
Слика 14. Рамнотежни изотерми за отстранување на манган од раствор	65
Слика 15. Промена на pH вредноста при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации на манган. Растворите се со различна почетна pH вредност. Грешката при читањето на pH вредноста е $\pm 0,2$.	66
Слика 16. Атсорпциони изотерми на олово	68
Слика 17. Рамнотежни изотерми за отстранување на олово од раствор при pH 3.5	68
Слика 18. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации на олово. Грешката при читањето на pH вредноста е $\pm 0,2$	69
Слика 19. Ефектот од масата на клиноптилолитот на атсорпцијата	75
Слика 20. Ефектот од почетната pH вредност на растворот на атсорпциониот капацитет на природниот зеолит	78
Слика 21. Промена на pH вредност во растворот според атсорпцијата на тешките метали	80
Слика 22. Ефект од почетна концентрација на растворот врз атсорпциониот капацитет на клиноптилолит	83
Слика 23. Споредба на атсорпциониот капацитет на природниот зеолит за Cu, Zn, Mn и Pb од еднокомпонентни и мултикомпонентни раствори при pH 3.5, маса на клиноптилолитот 5 g и почетна концентрација на растворот 25 mg/l	86
Слика 24. Ефект на почетната концентрација на метални јони во раствор врз константа на брзината на реакцијата	89
Слика 25. Дифузија во внатрешност на честичка	92
Слика 26. Модел на филм дифузија според C_i/C_o во однос на времето	96
Слика 27. Интерполација на модел на филм дифузија според $\ln[(C_i/C_o) - (1/(1+m_s k t))]$ во однос на времето	98
Слика 28. Микрографии на примероци од стилбит	106
Слика 29. X-Ray дифракција на стилбит	107
Слика 30. X-Ray дијаграм на примерок од Ветуница	107
Слика 31. Атсорпциони изотерми на бакар	109
Слика 32. Рамнотежни изотерми за отстранување на бакар од раствор	110
Слика 33. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа	110
Слика 34. Атсорпциони изотерми на цинк	112
Слика 35. Рамнотежни изотерми за отстранување на цинк од раствор	112

Слика 36. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации за цинк _____	113
Слика 37. Агсорпциони изотерми на манган _____	114
Слика 38. Рамнотежни изотерми за отстранување на манган од раствор _____	115
Слика 39. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации на манган _____	115
Слика 40. Агсорпциони изотерми на олово _____	117
Слика 41. Рамнотежни изотерми за отстранување на олово _____	117
Слика 42. Промена на pH вредност при хемиска рамнотежа за различни почетни концентрации на олово _____	118
Слика 43. Ефект од масата на стилбит на агсорпција _____	122
Слика 44. Ефект од почетна pH вредност на раствор на агсорпцион капацитет на стилбит _____	125
Слика 45. Промена на pH вредност во раствор според агсорпција на тешки метали _____	125
Слика 46. Ефект од почетна концентрација на метални јони во раствор на агсорпција _____	128
Слика 47. Споредба на агсорпцион капацитет на стилбит за Cu, Zn, Mn и Pb од еднокомпонентни и мултикомпонентни раствори при pH 3.5, маса на стилбит 5 g и почетна концентрација на растворот 25 mg/l _____	130
Слика 48. Ефект на почетна концентрација на метални јони во раствор врз константа на брзина на реакција _____	134
Слика 49. Дифузија во внатрешноста на честичката _____	137
Слика 50. Модел на филм дифузија според C_i/C_o во однос на времето _____	140
Слика 51. Интерполација на модел на филм дифузија според $\ln[(C_i/C_o)-(1/(1+m_s k l))]$ наспроти времето _____	142
Слика 52. Агсорпција на тешки метали во раствор од страна на туф _____	148
Слика 53. Промена на pH вредност во раствор според агсорпција на тешки метали _____	149
Слика 54. Споредбени графикони за агсорпција на тешки метали од страна на клиноптилолит, стилбит и туф _____	151
Слика 55. Агсорпција на тешки метали во однос на времето _____	154
Слика 56. Промена на pH вредност во однос на времето _____	155